



**Nuno Miguel Freitas
Ferreira**

**Efeito da aplicação do campo magnético durante
o tratamento térmico de vidros borato de bário,
estrôncio e de chumbo contendo óxido de ferro**



**Nuno Miguel Freitas
Ferreira**

**Efeito da aplicação do campo magnético durante
o tratamento térmico de vidros borato de bário,
estrôncio e de chumbo contendo óxido de ferro**

dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de mestre em Ciência e Engenharia dos Materiais, realizada sob a orientação científica do Prof. Dr. Sushil Kumar Mendiratta, Professor Catedrático do Departamento de Física da Universidade de Aveiro e do Prof. Dr. Manuel Almeida Valente Professor Associado do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

o júri

presidente

Prof. Dr. Jorge Ribeiro Frade

professor catedrático do Departamento de Eng. Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro

vogais

Prof. Dr. José Manuel da Costa Brochado Oliveira

professor associado da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

Prof. Dr. Sushil Kumar Mendiratta

professor catedrático do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

Prof. Dr. Manuel Almeida Valente

professor associado do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

agradecimentos

Devo agradecer em primeiro lugar aos orientadores deste trabalho: Prof. Sushil Mendiratta e ao Prof. Manuel Valente pelas condições criadas, sem as quais esta dissertação não teria sido possível.

Queria também agradecer aos meus colegas e amigos: Conceição Lopes, Fátima Carrasco, João Cascalheira, Jorge Monteiro e Manuel Graça, pelo apoio prestado e ao bom ambiente que criaram no laboratório durante a realização desta tese, e espero que assim continuem.

Não podia também deixar de agradecer à Prof. Florinda, pelo apoio financeiro ao conceder-me uma bolsa de investigação e também à sua compreensão, espero não a ter desiludido.

Um obrigado sentido aos técnicos das oficinas do Departamento de Física: Ivo Mateus e "Miguel" Rocha; ao técnico da oficina eléctrica, Júlio Gonçalves pela prontidão e apoio por eles prestado.

Para a minha esposa Marta Ferro, não tenho palavras para te agradecer todo o apoio que me deste, espero que continues assim para os bons, como para os maus, momentos da minha vida.

Aos meus pais e sogros um obrigado pelo apoio e compreensão.

resumo

O objectivo principal do estudo descrito nesta tese é a de investigar o efeito da aplicação do campo magnético durante o tratamento térmico de vidros óxidos contendo o ião magnético comum, ferro. Para que o estudo permita retirar algumas conclusões interessantes, e gerais acerca da cinética da precipitação das fases cristalinas, foram estudados três sistemas vítreos: borato de bário, borato de chumbo e borato de estrôncio. A concentração de Fe foi variada de modo que a concentração máxima se situasse no limite da região de formação do vidro. Diversas técnicas de caracterização como, Análise Térmica Diferencial (ATD), medidas de densidade (ρ), difracção de raios-X (DRX), microscopia óptica, Microscopia Electrónica de Varrimento (MEV) com análise química por Espectometria de Energia Dispersiva (EED), susceptibilidade magnética (χ_{ac}) e Ressonância Paramagnética Electrónica (RPE) foram utilizadas para investigar a estrutura da fase cristalina precipitada, após os diferentes tratamentos térmicos com e sem a aplicação do campo magnético. As conclusões do estudo podem ser descritas, dum modo sucinto, na seguinte forma. Se a temperatura do tratamento é próxima da temperatura de precipitação da fase magnética, e longe da fase não magnética, a aplicação do campo magnético ajuda a precipitação da fase magnética. No caso contrário o campo tem pouco efeito sobre a cinética de cristalização da fase magnética. Ainda, se descreve um caso peculiar em que a aplicação do campo efectivamente contribui para a dissolução da fase não magnética à custa do crescimento da fase magnética.

abstract

The main aim of the research described in this thesis is to study the effect of applying magnetic field during thermal treatment of the oxide glasses containing the most common magnetic ion, Fe. In order to draw some meaningful general conclusions regarding the physics of precipitation of crystalline phases in glasses, a comparative study was conducted on three borate glasses: Lead Borate, Strontium Borate and Barium Borate. The concentration of the Fe was varied such that the highest concentration was at the limit of glass forming region. Various techniques, Differential Thermal Analysis (DTA), accurate mass density measurements, X-ray diffraction, Optical Microscopy, Scanning Electron Microscopy (SEM) with Energy Dispersive Analysis of X-rays (EDAX), Magnetic Susceptibility and Electron Paramagnetic Resonance (EPR) were used to study the structure of the precipitates at the end of the heat treatment schedule. The main thrust of the investigation in this study is to answer the question: under what conditions application of the field during heat treatment promotes crystallisation of the magnetic phase and also how does it affect the precipitation of the non-magnetic phase. The conclusions can be summarised in the following way. If the heat treatment is done near the temperature corresponding to the crystallisation of the magnetic phase, the magnetic field aids in the precipitation of the magnetic phase if the crystallisation temperature of the non-magnetic phase is far away. On the other hand, if the field is applied at the temperature corresponding to non-magnetic phase, the field has insignificant effect on the precipitation kinetics of the magnetic phase. The study also describes a surprising case, in which application of the magnetic field also results in the dissolution of the non-magnetic phase.

Índice

CAPÍTULO 1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	1
1.1 Introdução	1
1.2 O tratamento termo-magnético	3
1.2.1 Princípio	3
1.2.2 Alguns exemplos de estudos já efectuados	5
1.3 Sistemas vítreos estudados	7
1.3.1 Vidro base	7
1.3.2 Sistema vítreo dos Óxidos de Chumbo, Boro e Ferro	8
1.3.3 Sistema vítreo dos Óxidos de Bário, Boro e Ferro	9
1.3.4 Sistema vítreo dos Óxidos de Estrôncio, Boro e Ferro	10
CAPÍTULO 2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	11
2.1 Preparação dos sistemas vítreos estudados	11
2.2 Metodologia	12
2.3 Sistema utilizado para os tratamentos térmicos	14
CAPÍTULO 3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO UTILIZADAS	17
3.1 Caracterização térmica	17
3.1.1 Análise Térmica Diferencial	17
3.2 Caracterização estrutural	19
3.2.1 Difracção de Raios X	19
3.2.2 Densidade	21
3.2.3 Técnicas de microscopia	22
3.2.3.1 Microscopia Electrónica de Varrimento	23
3.2.3.2 Microscopia óptica	24
3.3 Caracterização magnética	25
3.3.1 Medição da Susceptibilidade Magnética a.c.	25
3.3.2 Ressonância Paramagnética Electrónica	26

CAPÍTULO 4 RESULTADOS	29
4.1 Resultados do sistema com chumbo	29
4.1.1 Amostras após fusão.....	29
4.1.2 Amostras com tratamento térmico	35
4.2 Resultados do sistema com bário	46
4.2.1 Amostras após fusão.....	46
4.2.1 Amostras com tratamento térmico	52
4.3 Resultados do sistema com estrôncio	67
4.3.1 Amostras após fusão.....	67
4.3.2 Amostras com tratamento térmico	73
 CAPÍTULO 5 CONCLUSÕES	 85
5.1 Discussão global dos resultados	85
5.2 Conclusões gerais	94
5.3 Sugestões para trabalhos futuros	96
 CAPÍTULO 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	 97

Aos meus

avós

CAPÍTULO 1

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 Introdução

Os materiais magnéticos desempenham um papel crucial em diversos equipamentos utilizados no nosso quotidiano. Entre estes materiais, encontram-se os cerâmicos magnéticos, que são interessantes a nível tecnológico, devido à facilidade relativa da sua preparação e à grande variedade de propriedades que é possível obter, através da escolha adequada da sua composição química e do método de preparação. A vasta gama de propriedades que é possível obter é resultante da microestrutura, da composição química do material e dos processos físico-químicos de preparação, como por exemplo a sinterização no estado sólido. A optimização das propriedades magnéticas destes materiais, para as diferentes aplicações tecnológicas, pode ser obtida através do controlo da homogeneidade, tamanho e forma das partículas constituintes do cerâmico.

Neste trabalho pretende-se estudar as características do sistema vítreo, a influência dos parâmetros do tratamento térmico no processo de cristalização, e sobretudo, o efeito da aplicação do campo magnético durante o tratamento térmico (tratamento termo-magnético). Para atingir estes objectivos são comparadas algumas propriedades físicas de amostras submetidas ao tratamento termo-magnético e outras ao tratamento térmico convencional, realizados nas mesmas condições.

Para estudar melhor a influência do tempo do tratamento térmico no processo de cristalização, foram realizados para cada temperatura dois tratamentos térmicos, com durações de 4 e 8 horas para ambas as situações: com e sem aplicação do campo magnético.

Para estudar a influência do sistema vítreo foram preparados, pelo processo tradicional de fusão, três sistemas vítreos com óxidos de iões metálicos, nos quais pudesse ocorrer a precipitação de ferrites, isto porque a obtenção de ferrites em materiais cerâmicos é de grande interesse científico e tecnológico. Os sistemas vítreos utilizados, estão apresentados na tabela 1.1. Estes sistemas foram escolhidos devido ao facto de serem de fácil preparação e serem conhecidas algumas das suas propriedades magnéticas e estruturas cristalinas.

Tabela 1.1 - Sistemas utilizados.

Sistema Vítreo	Composição
PbO – B ₂ O ₃ – Fe ₂ O ₃	(100-x)[PbO.2B ₂ O ₃] x[PbO.6Fe ₂ O ₃]
BaO – B ₂ O ₃ – Fe ₂ O ₃	(100-x)[BaO.2B ₂ O ₃] x[BaO.6Fe ₂ O ₃]
SrO – B ₂ O ₃ – Fe ₂ O ₃	(100-x)[SrO.2B ₂ O ₃] x[SrO.6Fe ₂ O ₃]

Para estes sistemas vítreos, obtidos pelos vários métodos de preparação (sol-gel, processo tradicional de fusão, ceramização, entre outros), é descrita a precipitação de cristais de ferrites hexagonais (hexaferrites - MFe₁₂O₁₉, com M = Pb, Ba e Sr), que por vezes são designados por PbM, BaM e SrM. Estas ferrites apresentam a mesma estrutura cristalográfica (hexagonal) e propriedades magnéticas semelhantes [Standley, McCurrie, Valenzuela, Craik].

A apresentação deste estudo encontra-se estruturado da seguinte forma: neste primeiro capítulo é apresentado uma breve descrição de alguns resultados experimentais sobre os efeitos do tratamento termo-magnético em vários materiais. Apresenta-se ainda uma revisão bibliográfica sobre as propriedades dos sistemas vítreos aqui estudados.

No segundo capítulo é descrito o método de preparação das amostras vítreas, bem como a metodologia seguida para a sua caracterização física. É apresentado ainda, o equipamento utilizado para efectuar os tratamentos térmicos, com e sem aplicação do campo magnético. No capítulo seguinte é feita uma breve descrição das técnicas utilizadas para a caracterização térmica, estrutural e das propriedades magnéticas das amostras.

No quarto capítulo são apresentados separadamente para cada sistema em estudo os resultados obtidos nas diversas técnicas de caracterização.

Para finalizar, no quinto capítulo é feita uma discussão dos resultados obtidos nos vários sistemas pelas técnicas utilizadas e compará-los no geral. No mesmo capítulo apresenta-se as conclusões bem como sugestões para trabalhos futuros.

1.2 O tratamento termo-magnético

1.2.1 Princípio

O processo de submeter um vidro a tratamento térmico, que resulta em nucleação e no crescimento de cristais orientados aleatoriamente no vidro, é designado por cristalização ou desvitrificação controlada, o material obtido é chamado vidro cerâmico. Este processo foi descoberto por Réaumur que obteve materiais cristalinos a partir do tratamento térmico de vidros, foi mais tarde estudado por Stookey, nos anos sessenta resultando no desenvolvimento do processo industrial de obter vidros cerâmicos [McMillan, Zarzycki, Beall].

Em muitos casos, o processo de cristalização pode ser quase completo, permanecendo no final do tratamento térmico apenas uma pequena quantidade de fase vítrea (residual), este processo representa um novo campo na tecnologia dos materiais, e o interesse neste processo tem crescido consideravelmente durante as últimas décadas.

O método de cristalização de vidros tem sido utilizado com sucesso na obtenção de vidros-cerâmicos com aplicações muito importantes. As propriedades do vidro cerâmico dependem directamente das condições do tratamento térmico, uma vez que estas influenciam a natureza da fase precipitada, o grau de cristalinidade e o tamanho das cristalites, entre outras [Buessem, Beall, Hu, McMillan, Zarzycki].

A cristalização do vidro ocorre quando este é sujeito a tratamento térmico, como o ilustrado esquematicamente na figura 1.1. Na primeira fase deste processo, o material é aquecido desde a temperatura ambiente até à temperatura de nucleação (T_1), onde é mantido durante um certo tempo (patamar), para que ocorra a nucleação. No fim do estágio da nucleação, a temperatura é aumentada para a temperatura de crescimento (T_2). A esta temperatura, que se situa geralmente entre 25 a 50 °C abaixo da temperatura de cristalização, observa-se um crescimento máximo da fase cristalina, sem deformação do material [Zarzycki].

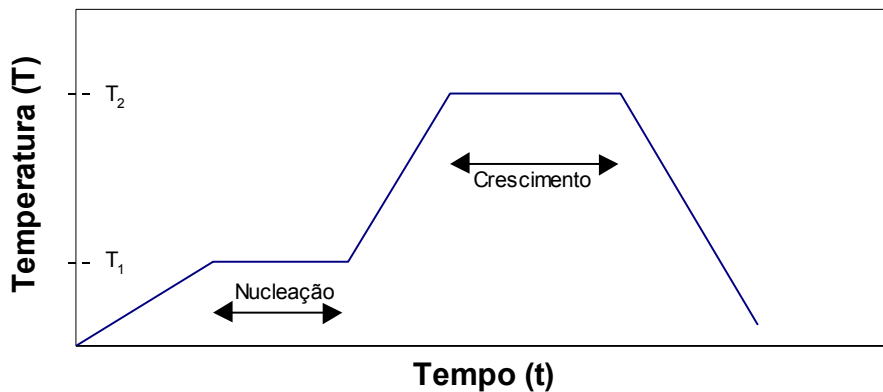


Figura 1.1 - Tratamento térmico no processamento do vidro cerâmico.

Alguns casos, dependendo das taxas de nucleação e de crescimento dos cristais com a temperatura, é requerido apenas um patamar de cristalização, em que as taxas são suficientemente elevadas, para se obter a cristalização do vidro. O aperfeiçoamento do processamento dos vidros cerâmicos consiste essencialmente, no estudos das condições de cristalização, de modo a melhorar a nucleação e o crescimento dos cristais [Zarzycki, Keding].

As condições de cristalização são funções variáveis da termodinâmica tais como: temperatura, pressão e atmosfera, as quais especificam qual a fase estável sob determinadas condições. As variáveis geralmente responsáveis pela estabilidade da fase são: a temperatura, a existência de um gradiente de temperatura ou de pressão, a aplicação de uma deformação mecânica, podendo, no entanto, existir outras variáveis tais como o tipo de atmosfera [Koch, Christian, Keding, Conrad, Wada].

A aplicação do campo magnético ou do campo eléctrico, também pode contribuir para a estabilidade das fases precipitadas, uma vez que estas podem ter, por exemplo, diferentes susceptibilidades magnéticas ou diferentes constantes dieléctricas. Assim, é de supor que a aplicação de campos magnéticos ou eléctricos durante o tratamento térmico, afecte a precipitação de fases cristalinas estáveis.

O campo magnético, pode provocar a orientação dos cristais e também influenciar a morfologia do crescimento de novas fases. A morfologia dos cristais iniciais é um factor importante, sendo ainda mais determinante, a existência ou não da polaridade magnética e eléctrica, para a orientação dos cristais durante o tratamento térmico sob acção de campos magnéticos e eléctricos, respectivamente [Koch, Das, Christian].

No caso de um tratamento térmico em que seja aplicado um campo eléctrico, os núcleos ou cristalites existentes podem rodar até que seja obtida a orientação das mesmas com o campo. Contudo, isto só ocorre se a viscosidade da matriz vítrea permitir a rotação dessas cristalites, e se as mesmas tiverem polaridade eléctrica [Christian].

Os campos magnéticos e eléctricos oferecem uma oportunidade no estudo do comportamento da cinética e crescimento, dado que uma força motriz extra pode ser aplicada sem alterar a temperatura do tratamento, obtendo-se resultados muito úteis para o desenvolvimento e teste de modelos do crescimento de cristais no material e das suas transformações cinéticas [Wada].

Os efeitos do tratamento termo-magnético tem sido frequentemente estudados em ligas metálicas. Mas para o caso da cristalização de vidros, não tem sido satisfatoriamente descrito na literatura. A razão é atribuída ao facto de os vidros com iões magnéticos, apresentarem alta viscosidade para temperaturas inferiores à temperatura de Curie das fases magnéticas, representado um problema para a utilização deste processo. Assim sendo, é necessário estudar diferentes processos para a orientação de cristais, de modo a obter mais informação dos mecanismos da cristalização [Hu, Koch, Christian].

1.2.2 Alguns exemplos de estudos já efectuados

Nas propriedades magnéticas existem dois tipos de propriedades as que são dependentes da orientação dos cristais e outras que são independentes dessa orientação. As propriedades magnéticas tais como, as temperaturas de Curie e de Néel, são parâmetros independentes da orientação do cristal. Mas a magnetização e o ciclo de histerese, dependem da orientação do cristal.

O tratamento termo-magnético influencia algumas dessas propriedades magnéticas, devido à possível orientação dos cristais pelo campo magnético [Schröder]. Estas orientações induzidas nos materiais, são de considerável interesse no estudo de fenómenos magnéticos, e com potenciais aplicações tecnológicas. Em relação a ligas metálicas, quando sujeitas a um tratamento termo-magnético elas podem desenvolver uma isotropia magnética permanente, alinhada com a direcção do campo magnético aplicado durante o tratamento térmico. Contudo, quando a temperatura do tratamento térmico excede a temperatura de Curie da fase magnética essa orientação desaparece [Hu, Yang, Guruswamy, Du].

O tratamento termo-magnético pode, também, ser aplicado para melhorar o contraste de outros elementos na matriz, originando melhorias nas propriedades mecânicas, devido à formação de regiões com diferentes densidades, quando esta contém elementos magnéticos e não magnéticos. No tratamento termo-magnético de ligas metálicas, é verificado o aparecimento de grãos com menores tamanhos e de forma menos irregular, em relação ao tratamento térmico convencional [May, Christian, Yang, Du].

Em ligas metálicas e vidros a aplicação de um campo magnético durante o tratamento térmico, influencia o aumento da quantidade da fase magnética formada e, também, a formação de novas fases. Verifica-se que normalmente, a quantidade de fase magnética aumenta com a amplitude do campo magnético aplicado, e a intensidade dos picos nos espectros de EPR, aumenta com o tratamento termo-magnético [Hu, Guruswamy, wada1].

Nas ferrites o eixo preferencial da magnetização, é geralmente paralelo ao eixo c e, quando se aplica um campo magnético nessa direção, observa-se um aumento na rectangularidade dos ciclos de histerese. No entanto, este processo é referido como sendo dispendioso, uma vez que ciclos de histerese rectangulares em ferrites podem ser obtidos por outros processos [Craik, McCurrie, Standley, Hirko].

Outro, mais recente, exemplo do alinhamento provocado pelo tratamento termo-magnético, é a tentativa de desenvolver fortes texturas em supercondutores óxidos de elevada temperatura crítica (T_C), de modo a minimizar o problema da fraca ligação nas fronteiras de grão, e assim conseguir um aumento da densidade de corrente crítica. A anisotropia observada nos supercondutores óxidos de elevada T_C pode favorecer o alinhamento paralelo à direção do campo magnético aplicado [Koch].

Dos vários exemplos da aplicação do campo magnético aqui apresentados verifica-se geralmente, uma influência significativa nas transformações das fases de diferentes maneiras para uma grande variedade de materiais. Dado que as transformações de fase determinam a microestrutura, e muitas vezes a estrutura, os tratamentos termo-magnéticos apresentam-se como ferramentas adicionais no controlo das mesmas.

Os exemplos do tratamento termo-magnético incluem o alinhamento dos cristais precipitados, permitindo ajustar a microestrutura dos vidros-cerâmicos, e as propriedades físicas desejadas. Uma vez que a atenção dada a este campo tem sido limitada, muitas e novas possibilidades permanecem ainda por descobrir e/ou estudar, tais como por exemplo, o efeito da duração do tratamento termo-magnético.

Para um dos sistemas a estudar neste trabalho (sistema PbO , B_2O_3 e Fe_2O_3), é de salientar uma observação efectuada por Ram, em que este autor, descreve a hipótese do tratamento termo-magnético provocar alterações nas propriedades magnéticas destes vidros-cerâmicos, baseando-se na possibilidade da aplicação do campo magnético diminuir a temperatura de nucleação e crescimento e ainda a viscosidade do sistema, favorecendo assim a orientação e crescimento das partículas magnéticas.

Espera-se o desenvolvimento desta técnica para aplicações industriais. Actualmente, no que respeita ao tratamento termo-magnético, as empresas Eagle Magnetic e a Dextermag vendem equipamentos essencialmente para tratamento termo-magnético destinados à investigação, o que demonstra a existência de mercado para este processo [Eagle Magnetic, Dextermag, May].

1.3 Sistemas vítreos estudados

A preparação destes materiais pelo método clássico, consiste em fundir uma mistura de óxidos dos iões pretendidos a temperaturas elevadas ($\cong 1200\text{ }^\circ\text{C}$). Posteriormente a amostra obtida é sujeita a um tratamento térmico, originando a nucleação e o crescimento dos cristais magnéticos. A estrutura do material resultante depende de vários factores, entre eles a composição e as condições do tratamento térmico (temperatura, tempo e atmosfera). O tamanho, a distribuição e a orientação dos cristais obtidos determinam as características magnéticas do material final. Podemos assim, com o controlo destas condições, obter um material com propriedades pré-determinadas.

1.3.1 Vidro base

O óxido de boro, B_2O_3 , faz parte da composição de muitos vidros comerciais, podendo ser igualmente usado como matriz vítrea, na qual por tratamento térmico se podem fazer crescer cristais magnéticos. Na preparação deste vidro por fusão não se recomenda, a utilização de cadinhos de alumina devido à incorporação desta no vidro, para quantidades elevadas de borato. Por este facto, é aconselhado a utilização de cadinhos de platina [Gilani].

A adição de um óxido de metal de transição, como por exemplo o óxido de ferro, aos vidros borato, é de particular interesse científico e tecnológico, nomeadamente no que se refere ao estudo das propriedades magnéticas devido aos diferentes estados de oxidação do ferro (Fe^{2+} ou Fe^{3+}), à sua distribuição na matriz vítrea e à precipitação de cristais magnéticos. Os diferentes estados de oxidação do ferro, a precipitação, desenvolvimento e controlo, do tamanho de partículas magnéticas, podem ser conseguidas através da optimização das condições do tratamento térmico (temperatura, duração e atmosfera) [Yanagase, Gilani, Moon].

No processo tradicional de fusão, para concentrações superiores a 20 % peso de Fe_2O_3 em B_2O_3 , observa-se a cristalização do óxido de ferro durante a formação do vidro, sendo esta atribuída à baixa solubilidade do Fe_2O_3 nos vidros. Assim, os vidros com elevada concentração de Fe_2O_3 podem ser obtidos recorrendo-se a técnicas especiais tais como o arrefecimento rápido (taxa de arrefecimento de aproximadamente $10^4 - 10^5$ K/s, *splat-cooling*), a moagem com energia elevada (*high energy milling*), ou através de métodos de sintetização química, como por exemplo a técnica de sol-gel [Sandhage, Buessem, Yanagase, Bernier].

1.3.2 Sistema vítreo dos Óxidos de Chumbo, Boro e Ferro

As temperaturas de fusão dos vidros do sistema Fe_2O_3 , PbO , B_2O_3 , situam-se entre os 1150 e 1250 °C. Para os tratamentos térmicos entre 350 e 790 °C verifica-se a precipitação das fases $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{Pb}_5\text{Fe}_{14}\text{O}_{27}$, $\text{PbFe}_8\text{O}_{13}$, $\text{Pb}_5\text{OFe}_{14}\text{O}_{26}$, FeB_4O_7 e Fe_2O_3 , dependendo da temperatura. O aumento do tempo de tratamento aumenta a precipitação das fases magnéticas enquanto que, diminuí a das fases não magnéticas [Ram].

O aumento da razão $R=\text{PbO}/\text{B}_2\text{O}_3$, aumenta a densidade para os vidros sem e com ferro. No entanto com a adição de ferro nos vidros a densidade era inferior, relativamente aos vidros sem ferro [Atta].

Nas propriedades magnéticas foi observada uma dependência tipo Curie-Weiss, para vidros com pequenas quantidades de Fe_2O_3 nas matrizes ricas em B_2O_3 . Para elevadas concentrações de Fe_2O_3 nos vidros, os valores de θ_C são negativos e aumentam em valor absoluto com o aumento de Fe_2O_3 . Este comportamento é atribuído à interacção antiferromagnética entre os iões de ferro, a qual aumenta com o aumento da concentração destes iões na matriz de B_2O_3 e PbO [Nazarov].

Na técnica de EPR efectuada à temperatura ambiente as amostras apresentavam ressonância para g entre 2,00 e 2,85. Ocorre também ressonância para $g \sim 4,3$, que é característica dos iões isolados de ferro e geralmente observadas em materiais não ferrimagnéticos [Ram, Yoko].

1.3.3 Sistema vítreo dos Óxidos de Bário, Boro e Ferro

Para a fusão deste sistema vítreo, é referido temperaturas entre os 1100 e 1450 °C, dependendo da composição química. Nos tratamentos térmicos entre 500 e 900 °C, ocorre inicialmente a precipitação de duas fases: Fe_2O_3 e BaFe_2O_4 . Com o aumento da temperatura estas duas fases reagem entre si obtendo-se $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. Alguns autores mencionam, também, a obtenção de outras fases tais como Fe_3O_4 e BaB_2O_4 . A fracção volumica das fases obtidas depende das condições do tratamento térmico (tempo, temperatura, atmosfera, etc.) [Bernier, Buessem, Singru, Rezlescu, Gornet, Soga93].

Na bibliografia consultada é referida a existência de uma temperatura crítica (500 – 600 °C), à qual se inicia a cristalização da ferrite BaM, sendo superior à temperatura de Curie da ferrite (entre os 320 e 480 °C) [Singru, Sandhage, Beall, Rezlescu, Popa].

O tamanho (entre 10 a 500 nm), dos cristais desta ferrite ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$), depende da temperatura e do tempo do tratamento térmico. O tempo do tratamento térmico provoca o aumento das cristalites, através de um processo atribuído à penetração/eliminação de cristais menores [Singru, Sandhage, Beall, Rezlescu, Popa].

Os valores referenciados para a magnetização situam-se entre os 11,5 e os 70 emu / g, dependendo do tamanho dos cristais e do número de fases magnéticas presentes na amostra. Para o campo crítico (H_C) os valores encontrados na bibliografia situam-se entre os 0 e $47,6 \times 10^4$ A/m, dependendo do tamanho e tipo de cristais. No geral, o campo coercivo aumenta com o aumento do tamanho de grão, mas verifica-se a existência de um tamanho crítico de grão em que o campo coercivo diminui ligeiramente [Buessem, Singru, Beall, Rezlescu].

Nas medidas da magnetização são encontrados vários comportamentos magnéticos (como por exemplo paramagnético). Para o caso dos vidros cristalizados, o comportamento magnético observado, depende das condições do tratamento térmico, estando relacionado com o tipo de cristais magnéticos precipitados e o seu tamanho. [Rezlescu, Buessem, Popa].

1.3.4 Sistema vítreo dos Óxidos de Estrôncio, Boro e Ferro

A temperatura de fusão para estes vidros situa-se entre os 1100 e 1450 °C. Nos tratamentos térmicos entre os 500 e 1100 °C, para este sistema, é referida a precipitação da hexaferrite $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ sendo também observada a precipitação de outras fases intermédias tais como $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_6$, SrFeO_4 , $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ e ainda fases não magnéticas [Kanamaru, Shuben, Liu, Singru]. Os tamanhos das partículas precipitadas de $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ situam-se entre os 10 e os 300 nm, dependendo das condições do tratamento térmico. No entanto, as partículas de $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, podem ser suprimidas pela precipitação de cristais não magnéticos (fases de borato de estrôncio) durante o tratamento térmico [Kanamaru, Liu].

Os valores do campo coercivo observado à temperatura ambiente situam-se entre os 1,87 e os $34,2 \times 10^{-5}$ A/m. Esta variação dos valores da coercividade podem ser atribuídos ao número, tamanho e forma da partícula, bem como a defeitos na rede do cristal. Foi verificando um tamanho crítico, na ordem dos 40 – 60 nm, para se obter uma coercividade máxima no $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ [Shuben, Liu, Kanamaru, Singru].

Os valores da magnetização observados situam-se entre os 4,5 e os 74,5 emu / g. As temperaturas de Curie observadas, para a $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, variaram entre os 460 e 580 °C. Os cristais desta ferrite apresentam um momento magnético extremamente elevado ($\approx 20,6 \mu_B$). Nota-se que a FeFe_2O_4 tem um momento magnético de $4,1 \mu_B$ e a CoFe_2O_4 tem $3,9 \mu_B$ [Soga84, Singru, Liu].

Na análise por EPR à temperatura ambiente, verificou-se que o número de centros paramagnéticos dependia da temperatura do tratamento térmico. Nas amostras onde ocorre a precipitação de cristais magnéticos, os espectros apresentam uma banda muito larga [Soga84, Shuben].

Para tratamentos térmicos inferiores a 600 °C, verificou-se que o número de centros paramagnéticos aumentou, mas o oposto foi verificado para temperaturas superiores. Este facto é atribuído ao aumento da cristalização das partículas de $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, observando-se depois alguma tendência para a aglomeração das partículas de $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ [Shuben].

CAPÍTULO 2

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1 Preparação dos sistemas vítreos estudados

Neste trabalho foram preparados 3 sistemas vítreos, pelo método de fusão convencional. As composições, designações e percentagens utilizadas, são apresentadas na tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Composição dos sistemas vítreos preparados.

Sistema Vítreos (%mol)	Designação do sistema	Percentagens (%mol)
$(100-x) [\text{PbO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3] \times [\text{PbO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3]$	Chumbo (Pb)	
$(100-x) [\text{BaO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3] \times [\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3]$	Bário (Ba)	$x = 0; 1; 5; 10; 15; 20; 25; 30$
$(100-x) [\text{SrO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3] \times [\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3]$	Estrôncio (Sr)	

A primeira etapa foi a preparação do vidro base, $\text{MO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$, em que M corresponde aos elementos designativos do sistema (Pb, Ba e Sr). Os materiais iniciais utilizados são os discriminados na tabela 2.2. Os compostos químicos foram pesados, e posteriormente misturados durante 30 minutos num moinho planetário.

A mistura foi colocada no forno num cadinho de Platina (Pt) à temperatura ambiente e, aquecida no ar até aos 1100 °C sendo mantida a essa temperatura durante 30 minutos. O objectivo deste procedimento foi o de evitar a evaporação do B_2O_3 , e efectuar a descarbonatação (libertação do CO_2) dos compostos, conforme mencionado no trabalho de Bernier. A seguir o material fundido foi vazado numa chapa de aço e deixado arrefecer à temperatura ambiente [Gilani].

Tabela 2.2 – Especificações dos reagentes iniciais utilizados.

Composto	B ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	PbO	BaCO ₃	SrCO ₃
Marca	Merck	Riedel-de-Haen	Merck	AnalaR	Aldrich
Referência	163.100	Art. 3924	7401	10046	28.989-3

O vidro base foi moído e depois adicionados os elementos MO e Fe₂O₃ (formadores da ferrite), de modo a se obter a estequiometria: MO.6Fe₂O₃. O objectivo deste procedimento foi facilitar a precipitação, durante o tratamento térmico, de cristais da respectiva ferrite hexagonal (MFe₁₂O₁₉ ou MO.6Fe₂O₃, com M = Pb, Ba ou Sr). O vidro base moído e os compostos MO e Fe₂O₃ foram novamente misturados no moinho planetário, procedeu-se a uma segunda fusão, nas mesmas condições da anterior. O material fundido foi vazado em moldes pré-aquecidos a 350 °C num forno auxiliar, e deixados arrefecer lentamente no forno até à temperatura ambiente para reduzir as tensões mecânicas no vidro final.

2.2 Metodologia

A sequência das várias etapas de preparação e de caracterização das amostras, encontra-se esquematicamente na figura 2.1.

De todas as amostras fundidas, uma pequena parte foi moída, o resto foi mantida em bruto para a realização dos diferentes tratamentos térmicos. A parte moída foi peneirada de modo a garantir um tamanho de grão com diâmetro inferior a 71 µm. O objectivo foi garantir uma granulometria homogénea do pó para a realização da difracção de raios-X (DRX). Independentemente do resultado da DRX, todas as amostras foram analisados por análise térmica diferencial (ATD). O objectivo desta técnica foi determinar a evolução das temperaturas de cristalização e fusão, motivada pela adição de MO.6Fe₂O₃.

Para provocar a cristalização nas amostras vítreas, estas foram sujeitas a tratamentos térmicos. As temperaturas utilizadas para este fim foram determinadas com base nos resultados obtidos na ATD. Todas as amostras, excepto as que eram cristalinas logo após a fusão, foram sujeitas ao tratamento térmico convencional e ao termo-magnético num campo magnético de 0,77 Tesla.

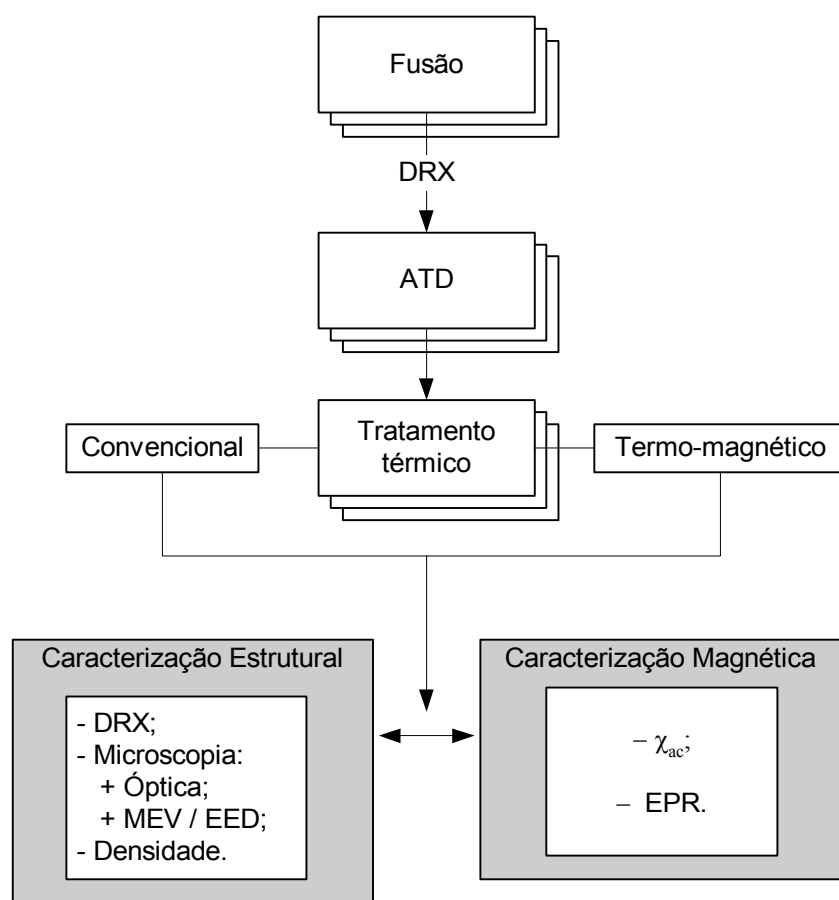


Figura 2.1 – Metodologia utilizada: DRX - Difrração de Raios X; ATD – Análise Térmica Diferencial; MEV / EED – Microscopia Electrónica de Varrimento / Espectrometria de Energia Dispersiva; χ_{ac} – Susceptibilidade magnética a.c.; EPR – ressonância paramagnética electrónica.

Os tratamentos termo-magnético e convencional foram efectuados em condições idênticas. A taxa de aquecimento utilizada foi de 10 °C/min, para chegar ao patamar da temperatura de cristalização. Foram utilizados dois períodos diferentes (4 e 8 h), e a taxa de arrefecimento foi de 20 °C/min. O campo magnético foi aplicado durante todas as etapas do tratamento térmico (aquecimento → estabilização → arrefecimento).

As amostras depois de tratadas termicamente, foram divididas em duas partes: uma parte foi moída e peneirada para uma granulometria inferior a 71 μm , sendo utilizada para as técnicas em que era necessária a amostra em pó, e a outra parte foi utilizada para outras medições.

A técnica de DRX foi utilizada para determinar as fases precipitadas e o grau de cristalinidade nas amostras. Os resultados obtidos por DRX foram complementados por microscopia electrónica de varrimento (MEV) e microscopia óptica (MO). Das micrografias pretendeu-se observar a morfologia e a orientação dos cristais precipitados nas amostras, e comparar os resultados entre as duas condições de tratamento térmico. O uso do MEV permitiu também, determinar a composição dos cristais e da fase vítrea residual nas amostras, através da espectroscopia de energia dispersada (EED), acoplada ao MEV.

A densidade das amostras, foi medida com o objectivo de observar alterações estruturais originadas pela diferentes condições dos tratamentos térmicos.

A caracterização magnética foi baseada nas medição da susceptibilidade magnética (χ_{ac}) e da ressonância paramagnética electrónica (EPR). As medidas da χ_{ac} foram efectuadas numa gama de temperaturas entre os 80 e 300 K, para determinar o momento magnético efectivo (μ_{eff}) e a temperatura de Curie (T_C), para as amostras que apresentem um comportamento tipo Curie-Weiss. As medições da χ_{ac} permitem também verificar a existência do comportamento não paramagnético.

As medições por EPR foram efectuadas à temperatura ambiente, com varrimento do campo magnético entre os 500 e 5000 Gauss. O objectivo era observar as alterações dos iões de ferro, com as percentagens utilizadas e condições do tratamento térmico.

2.3 Sistema utilizado para os tratamentos térmicos

Foi desenvolvido um sistema que permite efectuar tratamentos térmicos, e aplicar simultaneamente um campo magnético. O sistema baseia-se essencialmente, em colocar um forno vertical entre os pólos de um electroíman, conforme esquematizado na figura 2.2. Este sistema é constituído por um forno tubular, um electroíman e equipamentos de controlo do campo e temperatura (fig. 2.3 e 2.4).

O forno consiste num tubo de alumina com um enrolamento em fio de *Kanthal*, que serve como resistência de aquecimento. Para reduzir as perdas de calor para o exterior, o tubo e a resistência são cobertos com lã de vidro e colocados no interior de um tubo em aço.

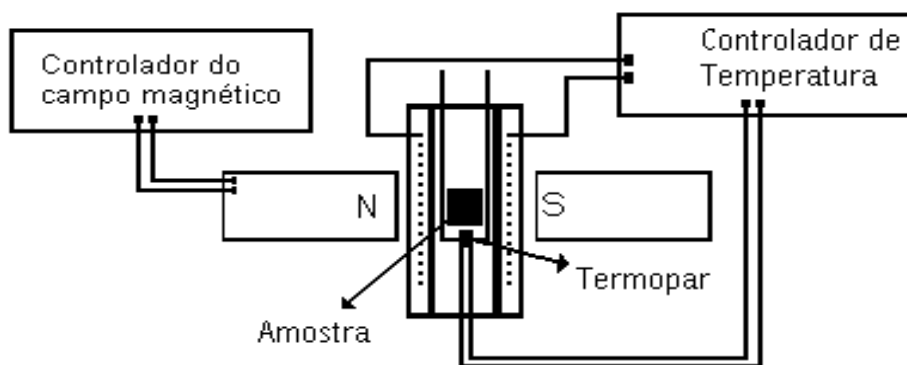


Figura 2.2 – Esquema geral do sistema.

A temperatura é medida por um termopar de *Chromel-Alumel*, situado o mais próximo possível da amostra (fig. 2.2). A temperatura máxima que o forno pode suportar é de aproximadamente 1000 °C, com uma estabilidade de ± 1 °C.

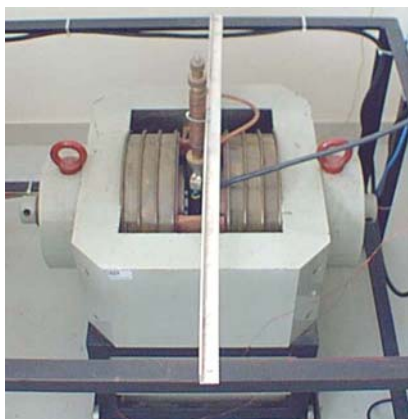


Figura 2.3 – Electroímã e forno.

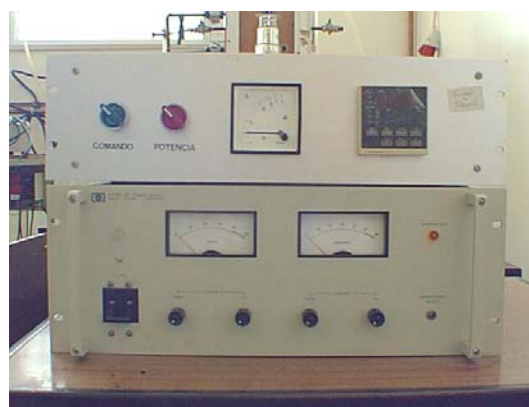


Figura 2.4 – Controlador de temperatura e fonte de alimentação.

A amostra, na forma de um pequeno disco, é colocada numa ranhura situada numa das extremidades de um porta amostras de sílica (fig. 2.5). O porta amostras é colocado no interior do forno vertical, colocado entre os pólos do electroímã (fig. 2.3). Existe a possibilidade do posicionamento da amostra com diferentes orientações, em relação à direcção do campo magnético.



Figura 2.5 – Porta amostras.

O electroíman pode criar um campo magnético na gama de 0 – 0,84 Tesla. A intensidade do campo magnético estabiliza 30 min após ter sido ligado, para o valor de $\cong 0,77$ Tesla (fig. 2.6) com uma oscilação de $\pm 0,005$ Tesla. Verificou-se que a aplicação do campo magnético não influenciava a medição da temperatura, através do termopar.

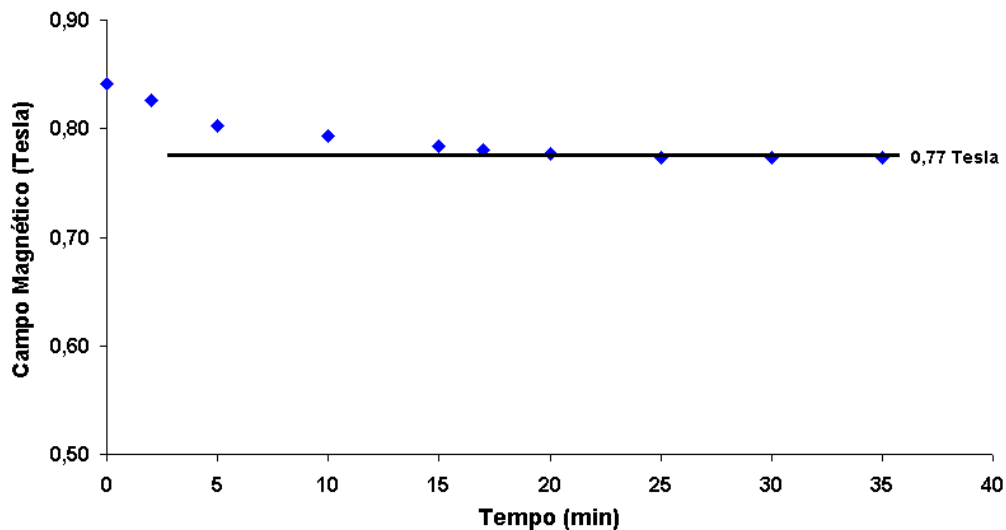


Figura 2.6 – Gráfico da intensidade do campo magnético em função do tempo.

As amostras foram colocadas no forno, na posição em que as linhas do campo magnético, fossem perpendiculares à base do disco, numa zona de grande uniformidade do campo magnético (no centro dos pólos do electroíman).

CAPÍTULO 3

TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO UTILIZADAS

3.1 Caracterização térmica

3.1.1 Análise Térmica Diferencial

A análise térmica diferencial (ATD) é usada no estudo de reacções ou transições de fase em materiais e fornece informação sobre a temperatura da transição e a energia térmica associada.

O método consiste em colocar a amostra na forma de pó, num cadinho de platina ou de outro material refractário. Este sistema é colocado num forno numa zona de temperatura homogénea. Adjacente a este cadinho está um segundo cadinho, usado como referência, contendo igualmente na forma de pó um composto inerte, tal como o óxido de alumínio ou o carbonato de bário. Os termopares são colocados na amostra e no pó de referência, estando ligados em série de modo que, as respectivas forças electromotrizes sejam opostas (fig. 3.1). A força electromotriz resultante é uma medida da diferença de temperatura, entre a amostra e a referência [McMillan, Lucas].

O forno é aquecido a uma velocidade constante. As reacções químicas ou as alterações estruturais no interior de uma substância cristalina ou vítrea, são acompanhadas pela libertação (exotérmico) ou absorção (endotérmica) de energia, na forma de calor provocando uma diferença de potencial (V) entre os termopares dos dois cadinhos.

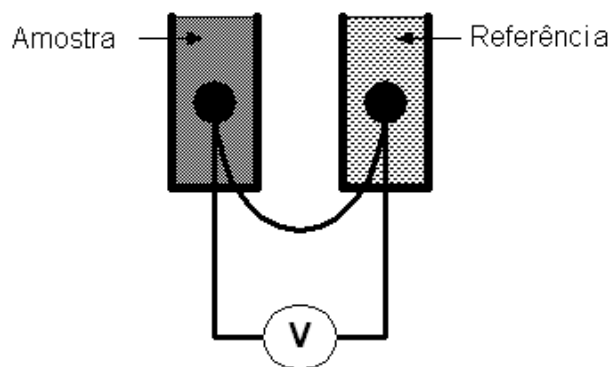


Figura 3.1 – Ligação dos termopares.

A libertação ou absorção de energia observadas nas curvas da ATD podem resultar de: transições de fase, decomposições no estado sólido e transições de 2.^a ordem na amostra. Num gráfico de ATD, para um caso concreto típico de vidro (fig. 3.2) observa-se, com o aumento da temperatura uma depressão endotérmica, atribuída a uma ligeira absorção de calor quando é atingido o ponto de recozimento do vidro (ponto A), também denominado de transição vítrea.

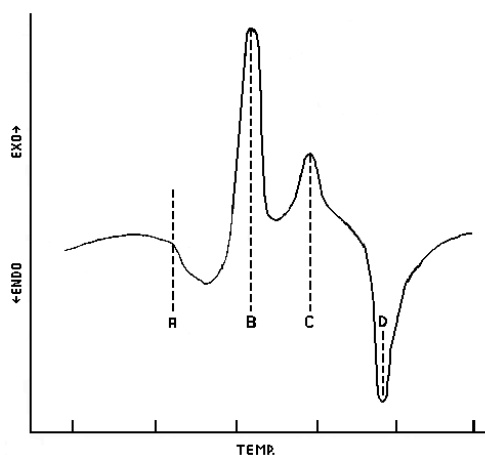


Figura 3.2 – Traço de ATD característico para um vidro.

Um ou mais picos exotérmicos bem definidos, pontos B e C, são observados com o aumento da temperatura. Para uma temperatura ainda superior, aparece um efeito marcadamente endotérmico sendo atribuído à fusão da fase(s) cristalina(s) (ponto D).

A posição e forma dos picos exotérmicos, caracterizam o processo de cristalização. Os picos exotérmicos correspondem à formação de várias fases cristalinas, uma vez que a energia livre da rede do cristal é menor do que a energia livre do estado desordenado (vítreo).

A técnica de ATD indica, não apenas a gama de temperaturas nas quais ocorre a cristalização da amostra, mas também, a temperatura máxima a que esta pode ser submetida sem que ocorra a sua deformação, devido à fusão das diferentes fases presentes na amostra.

Neste trabalho, as medições foram realizadas num equipamento da Linseis modelo L62, sendo utilizados cadinhos de alumina. Utilizaram-se 40 mg de amostra e igual massa do material de referência (alumina – Al_2O_3). Os valores foram adquiridos automaticamente por computador através de um programa fornecido pelo fabricante. Os ensaios foram efectuados entre os 25 – 1100 °C, com uma taxa de aquecimento de 2,5 °C/min.

As temperaturas a que foram efectuados os tratamentos térmicos às amostras (T_C) foram determinadas utilizando o método da tangente do pico exotérmico (T_{Exo}), conforme esquematizado na figura 3.3.

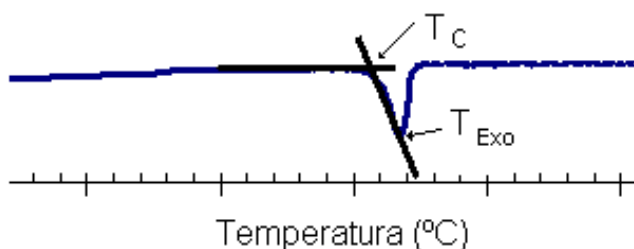


Figura 3.3 – Determinação da temperatura para os tratamentos térmicos.

No caso de uma amostra apresentar vários picos exotérmicos, aplicou-se o mesmo método, a cada pico separadamente.

3.2 Caracterização estrutural

3.2.1 Difracção de Raios X

A difracção de raios X (DRX) é uma técnica de análise não destrutiva, que permite a caracterização de estruturas cristalinas presentes numa amostra. Esta técnica apresenta apenas o inconveniente de não caracterizar materiais amorfos ou com cristalinidade incipiente [Gomes, Celso].

O equipamento utilizado neste trabalho, foi um difractómetro Philips X' Pert MPD, equipado com um monocromador de grafite para a radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.540560 \text{ \AA}$). O gerador de raios X, operou a 40 kV com uma corrente de 50 mA. Os difractogramas foram efectuados no intervalo $10^\circ < 2\theta < 90^\circ$ com uma velocidade varrimento de $3^\circ/\text{min}$ com intervalos de $0,05^\circ$.

Para a realização desta caracterização foram utilizadas amostras na forma de pó compactado, de forma a constituir uma camada fina e plana, de modo a satisfazer as condições de difracção da lei de Bragg. As fases cristalinas foram determinadas através da base de dados da JCPDS – *International Center for Diffraction Data*.

A apresentação dos resultados para alguns casos é feita através dos padrões de difracção, contudo no geral, os resultados são apresentados através da intensidade relativa (I_R) em tabela. As intensidades obtidas por DRX, foram normalizadas (I_N) separadamente para cada amostra, através da seguinte expressão:

$$I_N = \frac{I_p}{I_{\min}} \quad (3.1)$$

em que I_p corresponde à intensidade de cada pico em estudo e I_{\min} a intensidade mínima do difractograma dessa amostra.

A intensidade relativa (I_R) dos picos agora normalizados foi obtida relativamente à amostra tratada a 4h, através de:

$$I_R = \frac{I_N(\text{amostra})}{I_N(4h)} \quad (3.2)$$

em que $I_N(\text{amostra})$ corresponde à intensidade normalizada do pico da fase cristalina em discussão e $I_N(4h)$ corresponde à intensidade normalizada desse pico mas para a amostra tratada a 4h.

Em algumas amostras, com o objectivo de se observar melhor a evolução da fase magnética relativamente à da não magnética, apresenta-se a razão:

$$I_{(\text{mag/nmag})} = \frac{I_N(\text{mag})}{I_N(\text{nmag})} \quad (3.3)$$

sendo $I_N(\text{mag})$ a intensidade normalizada do pico para a fase magnética e $I_N(\text{nmag})$ a intensidade normalizada do pico para a fase não magnética.

3.2.2 Densidade

A densidade, embora não seja considerada uma técnica muito importante para caracterizar os vidros, pode ser utilizada como prova suplementar para confirmar ou não um comportamento específico.

Uma característica desta técnica é a de permitir detectar pequenas variações na densidade da amostra devido à alteração da composição ou ao grau de compactação estrutural. A sua medição permite, assim, detectar modificações na estrutura da amostra, alteração do número de coordenação dos iões formadores, e a variação do tamanho dos lugares intersticiais [Navarro].

A densidade do material vítreo e de um vidro cerâmico é muitas vezes diferente, devido à deformação da matriz provocada pela alteração do volume que ocorre durante o tratamento térmico. O valor da densidade em vidros-cerâmicos é uma função das densidades das fases cristalinas e vítreas presentes no material. [McMillan, Pelino, Navarro].

No processo de cristalização, em geral, só uma fracção do vidro base é transformada numa fase cristalina, assim o volume final do vidro cerâmico (V_{vc}) consiste em:

$$V_{vc} = (1-x)V_{vr} + x V_c \quad (3.4)$$

em que x é o grau de cristalização, V_c o volume da fase cristalina formada e V_{vr} o volume da fase vítrea residual.

Como a massa do vidro (m) se mantém constante durante o processo de cristalização, só ocorre alteração do volume (V), pode-se escrever [Pelino]:

$$\frac{100}{\rho_{vc}} = \frac{(100 - x)}{\rho_{vr}} + \frac{x}{\rho_c} \quad (3.5)$$

onde x é a percentagem da fase cristalina, ρ_{vc} é a densidade do vidro cerâmico, ρ_{vr} é a densidade do vidro residual e ρ_c é a densidade da fase cristalina formada.

Contudo o método não apresenta resultados fiáveis, quando um vidro cristaliza em mais do que uma fase, uma vez que não se consegue determinar a percentagem cristalina de cada fase separadamente.

Para a medição da densidade neste trabalho, foi usado um acessório de medição de densidade acoplado a uma balança $\text{\text{ae}}$ modelo ADP 100, conforme apresentado na figura 3.4. Assim com este método, que tem como base o princípio de Arquimedes, foi medida a diferença de peso da amostra, quando esta se encontra submersa em água destilada à temperatura ambiente ($\cong 22\text{ }^{\circ}\text{C}$), em relação ao seu peso no ar.

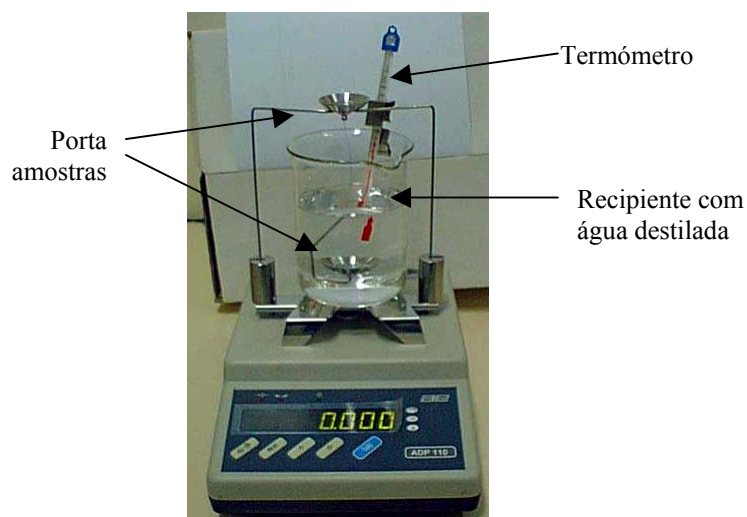


Figura 3.4 – Sistema utilizado para medição das densidades.

As amostras foram medidas em bruto (*bulk*) e para cada amostra foram efectuadas dez medidas de densidade, sendo determinado o valor médio da densidade ($\bar{\rho}$) e o desvio padrão ($\Delta\rho$). Assim, os resultados da densidade são apresentados na forma $\rho = \bar{\rho} \pm \Delta\rho$ (g / cm^3).

3.2.3 Técnicas de microscopia

As técnicas de microscopia electrónica de varrimento e óptica, permitem visualizar a morfologia das diferentes fases presentes e assim em complemento com a técnica de DRX, melhorar o conhecimento do processo de nucleação e cristalização dos vidros permitindo efectuar uma estimativa das proporções das várias fases cristalinas e vítrea presentes na amostra. Para ambas as técnicas de microscopia utilizadas neste trabalho, foram efectuadas observações a superfícies e fracturas. As amostras foram polidas de modo a comparar os diferentes planos nas amostras.

3.2.3.1 Microscopia Electrónica de Varrimento

Se é certo que os métodos de microscopia em geral, permitem a observação de pormenores inacessíveis à vista desarmada, os equipamentos mais modernos de microscopia electrónica de varrimento (MEV), melhoram essa observação, com resoluções na ordem dos nanómetros (nm). Com esta ordem de resolução é possível estudar a microestrutura da amostra, determinando por exemplo, morfologia e tamanhos do grão, cristalinidade e sua orientação, porosidade, etc. A técnica permite assim o estudo do estágio de nucleação, que requer geralmente elevadas ampliações [McMillan, UIMC].

O princípio desta técnica baseia-se em fazer incidir um feixe de electrões sobre a amostra, medindo os electrões emitidos (fig. 3.5). Ao fazer o varrimento do feixe de electrões ao longo da amostra e simultaneamente registando a informação recolhida, através de um detector de intensidades dos electrões secundários, é possível construir uma imagem topográfica da amostra [Ciarte, UIMC].

Uma vez que a amostra emite também raios X, estes podem ser analisados usando um espectrofotómetro de raios X, quando acoplado ao microscópio, através da espectrometria de energia dispersiva (EED), permitindo efectuar uma análise química semi-quantitativa [Ciarte, UIMC].

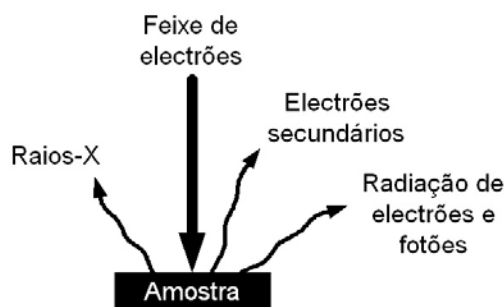


Figura 3.5 – Princípio físico do MEV.

Para melhorar a visualização por MEV é necessário depositar uma película condutora sobre a amostra, como por exemplo o carbono ou uma liga de ouro-paládio. Neste trabalho foi efectuada uma deposição de carbono, o qual apresenta um número atómico baixo não interferindo assim com os resultados obtidos por EED.

O MEV utilizado neste trabalho foi um Hitachi S-4100 tendo acoplado, para a análise química, um detector EDS da Rontec, o sistema operou a 25 kV, permitindo obter resoluções até 15 vezes o tamanho do átomo (15 Å).

3.2.3.2 Microscopia óptica

Embora a MEV permita observações de detalhes muito pequenos, a **microscopia óptica** (MO) continua a permitir uma observação mais rápida e não destrutiva, o que lhe confere um papel de alguma importância na caracterização de materiais. Uma vantagem da MO em relação ao MEV é que, além de permitir obter visualizações por reflexão do feixe de luz incidente, podemos obter visualizações por transmissão do feixe incidente na amostra, fornecendo por vezes informação valiosa, que não é possível por MEV.

A necessidade das observações serem em transmissão ou em reflexão do feixe incidente, depende da informação pretendida do material a analisar. Se o material for opaco a sua observação microscópica deve ser efectuada por reflexão, dado que não é possível efectuar por transmissão. A reflexão da luz possibilita efectuar observações da estrutura e morfologia da superfície incidida [Tucker].

No caso de um vidro cerâmico pode ser observado, o tamanho, forma e distribuição dos cristais. A presença de diferentes fases cristalinas na amostra, é distinguida através de diferenças na morfologia. No entanto, a microscopia óptica é condicionada na observação de cristais com pequena dimensão devido ao limite de resolução do microscópio óptico [Ram, UIMC, McMillan].

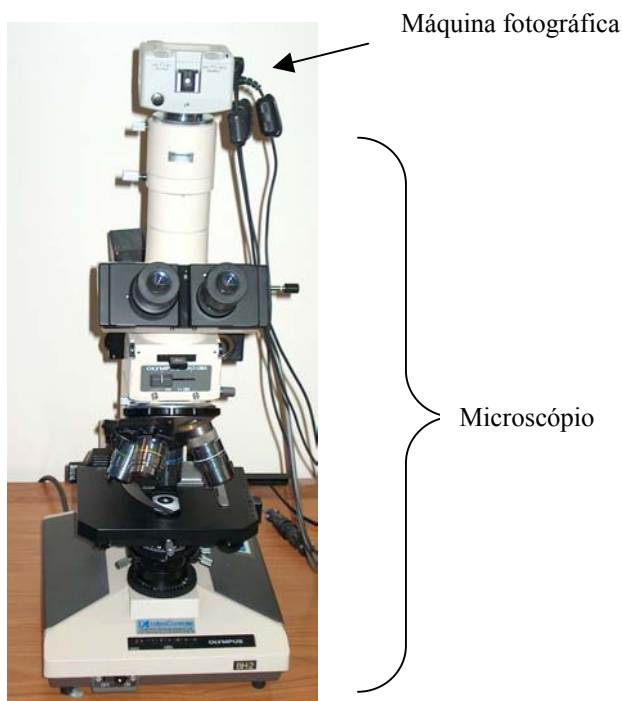


Figura 3.6 – Equipamento de microscopia óptica utilizado.

Neste trabalho utilizou-se um microscópio óptico da Olympus modelo BH2-UMA, possibilitando ampliações até $\sim \times 1000$. As observações neste trabalho foram efectuadas por reflexão. As imagens foram adquiridas por uma Digital Still Camera da Sony modelo DHC –CH30, que se encontra acoplada ao microscópio (fig. 3.6).

3.3 Caracterização magnética

3.3.1 Medição da Susceptibilidade Magnética a.c.

A medição da susceptibilidade magnética num campo magnético alternado (χ_{ac}), é uma ferramenta comum e útil para o estudo das propriedades magnéticas dos materiais [ASMarfunin].

Neste trabalho, o sistema de medição da susceptibilidade magnética a.c., em função da temperatura, é baseado no princípio do transformador diferencial, e que foi construído no laboratório [Valente].

Para amostras que seguem a Lei de Curie ou de Curie-Weiss, obtemos a variação da susceptibilidade com a temperatura:

$$\chi_m^{-1} = \frac{T}{C} - \frac{T_C}{C} \quad (3.6)$$

em que C é a constante de Curie e T_C a temperatura paramagnética de Curie ($T_C = 0$ para amostras paramagnéticas) [Valente].

Do valor de θ podemos determinar o tipo interacção magnética da amostra. Da constante de Curie, pode deduzir-se o momento magnético efectivo (μ_{eff}) da amostra:

$$C = \frac{N \mu_{eff}^2}{3 k_B} \quad (3.7)$$

em que N é o número de iões por mol e k_B a constante de Boltzmann.

Neste trabalho as medições foram efectuadas às amostras em pó na gama de temperaturas entre os 80 e 300 K, em intervalos de 5 K.

No entanto, durante a realização deste trabalho, ocorreu uma avaria no sistema que impossibilitou a sua reparação, a tempo de efectuar a medição a todas as amostras. Devido a este facto, não é possível apresentar os resultados de todas as amostras.

3.3.2 Ressonância Paramagnética Electrónica

A ressonância paramagnética electrónica (EPR), também designada por ressonância electrónica de *spin* (ESR) ou ressonância magnética electrónica (EMR), baseia-se na absorção de microondas por átomos, moléculas ou iões paramagnéticos.

Através desta técnica pode-se obter informação sobre o valor do momento magnético quântico da espécie em questão bem como a sua vizinhança, estado de oxidação dos electrões ou buracos, bem como a sua posição estrutural, conduzindo a modelos estruturais [ASMarfunin, GWEwing, GDChristian].

A sensibilidade do EPR depende de vários factores, permitindo identificar centros paramagnéticos com concentrações até 10^{13} spins / cm³. A largura da banda obtida pelo EPR, está relacionada com a interacção entre os iões paramagnéticos (defeitos) na amostra [ASMarfunin, GDChristian, GWEwing].

Contudo, muitos materiais, particularmente aqueles que contem um número par de electrões, por exemplo os compostos de Ni (II), não exibem espectro de EPR à temperatura ambiente, devido ao magnetismo de *spin* dos electrões se anular quando eles estão emparelhados [ASMarfunin, GWEwing, GDChristian].

Em termos de teoria subjacente à técnica começamos por referir que, a energia do momento magnético de um electrão sujeito a um campo magnético externo (B) é dado por:

$$E = g \mu_B B m_s \quad (3.8)$$

onde g é o factor espectroscópico característico de cada elemento. No caso do electrão livre é igual a 2.002322, μ_B é o magnetão de Bohr e o m_s é o nível de energia *spin* [ASMarfunin, GDChristian, GWEwing].

Numa experiência de EPR, um campo magnético homogéneo (B_R) perpendicular à amostra induz transições entre os níveis m_s ($= \pm 1/2$), para uma dada frequência (ν), de modo que seja satisfeita a seguinte condição de ressonância:

$$\begin{aligned} \Delta E = h\nu &= + \frac{1}{2} g \mu_B B_R - (- \frac{1}{2} g \mu_B B_R) = g \mu_B B_R \\ \Leftrightarrow h\nu &= g \mu_B B_R \end{aligned} \quad (3.9)$$

em que h corresponde à constante de Planck, e as restantes variáveis tem o significado descrito anteriormente. A última expressão permite o calculo do valor de g.

Na prática, a condição anterior é obtida mantendo constante a frequência e efectuando o varrimento do campo magnético até que seja obtido o sinal de ressonância (B_R) [ASMarfunin, GDChristian].

Numa medição típica regista-se o espectro da primeira derivada (fig. 3.7-c). A intensidade (da potência absorvida = N) de uma banda (ou linha) num espectro de EPR pode ser obtida através da seguinte aproximação:

$$N \approx I_{pp} \times (\Delta H)^2 \quad (3.10)$$

onde ΔH é definido como largura da banda (fig. 3.7-c) e I_{pp} como a intensidade de pico a pico num espectro derivado (fig. 3.7-b) [GDChristian, ASMarfunin].

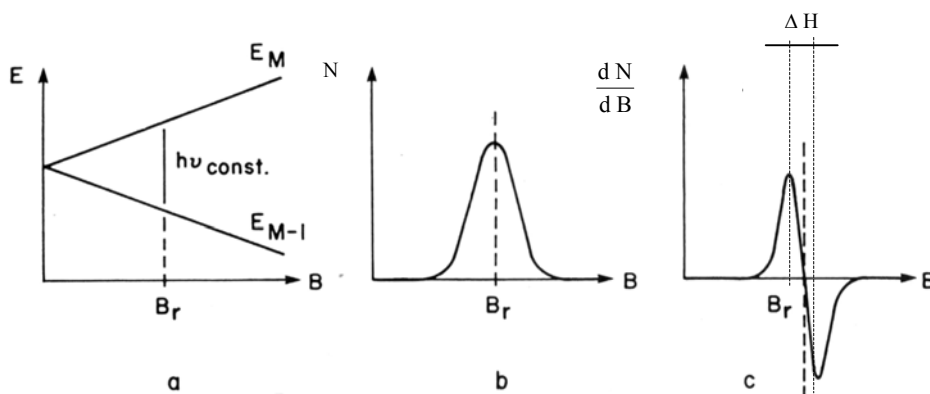


Figura 3.7 – Espectros obtidos por EPR.

Na figura 3.8 apresentamos o esquema geral de um espectrómetro. A cavidade ressonante tem como missão fundamental estabelecer a frequência de trabalho do espectrómetro, e melhorar a sua resolução. Um par de bobines de Helmholtz (ou bobines de modulação) são montadas em redor da cavidade para modulação e detecção. A amostra é colocada no centro da cavidade, num tubo de quartzo que serve de porta amostras [ASMarfunin, GDChristian].

Pode-se obter espectros a baixas temperaturas recorrendo a acessórios de criogenia mas neste trabalho fizemos apenas medições à temperatura ambiente.

Neste trabalho, foi utilizado um espectrómetro da Burkert modelo ESP300 E, à frequência de 9.78 GHz (banda X). As amostras utilizadas foram reduzidas a pó e as medidas efectuadas à temperatura ambiente, para um varrimento do campo entre os 500 e 5500 Gauss, de modo a obter as ressonâncias características do Fe^{3+} ($g \sim 2$ e $4,3$).

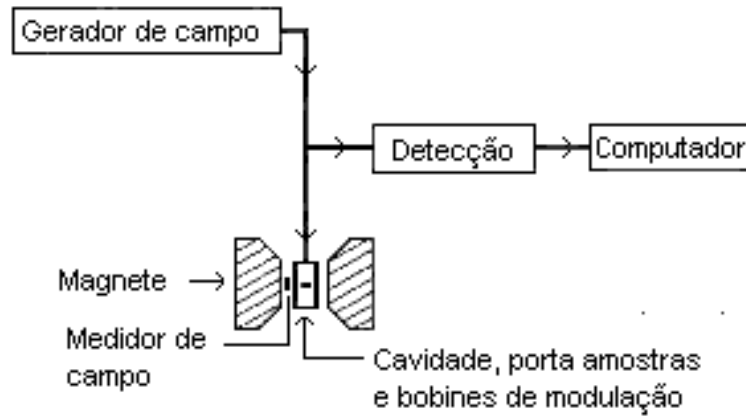


Figura 3.8 – Equipamento geral de um EPR [ASMarfunin, GWEwing, GDChristian].

O sinal obtido foi normalizado em função da massa de amostra utilizada, ganho e atenuação do equipamento, tendo sido utilizado um ganho e atenuação padrão (ganho = 10^5 e atenuação = 10dB, para o equipamento utilizado), todos os cálculos foram efectuados com o sinal normalizado.

Os resultados são apresentados em tabelas com os parâmetros: ΔH e N_{rel} e $\frac{N_2}{N_4}$, sendo estes últimos parâmetros determinados através das seguintes expressões:

$$N_{rel} = \frac{N_{(amos)}}{N_{(ref)}} \quad (3.11)$$

$$\frac{N_2}{N_4} = \frac{N_{g=2}}{N_{g=4}} \quad (3.12)$$

em que $N_{(amos)}$ é referente à intensidade do sinal da amostra em estudo, $N_{(ref)}$ à intensidade da amostra utilizada como referência (valor 1 na coluna). $N_{g=2}$ é a intensidade da amostra para a ressonância de $g \sim 2$ ($H \sim 3500$ Gauss) e $N_{g=4}$ a intensidade da amostra para a ressonância de $g \sim 4,3$ ($H \sim 1500$ Gauss).

No caso de uma amostra não apresentar uma ressonância, não são apresentados valores na célula correspondente.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS

Neste capítulo apresenta-se os resultados obtidos, para as amostras dos três sistemas vítreos em estudo, com e sem tratamento térmico e termo-magnético, pelas técnicas de caracterização já referidas no capítulo anterior. Os resultados são apresentados separadamente para cada sistema, e para as amostras após fusão e as tratadas termicamente.

4.1 Resultados do sistema com chumbo

4.1.1 Amostras após fusão

Da análise por ATD a todas as composições deste sistema (fig. 4.1), foram observados picos exotérmicos (crystalização) e endotérmicos (fusão) na gama de temperaturas 20 – 1100 °C, não se observando os picos endotérmicos respeitantes às transições vítreas nas amostras. De salientar o facto que as amostras com $x \geq 10$ % mol foram analisadas só até aos 900 °C, dado que para as concentrações de x inferiores ($x \leq 5$ %mol) os picos endotérmicos (fusão) eram observados antes dos 800 °C, e para temperaturas superiores as amostras não apresentavam nenhuma transição.

Para temperaturas entre os 750 e 800 °C verificamos a existência de um pico endotérmico (fusão) para todas as amostras (fig. 4.1), em que a temperatura de fusão diminui com a adição dos formadores da ferrite, $\text{PbO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$, (fig. 4.2).

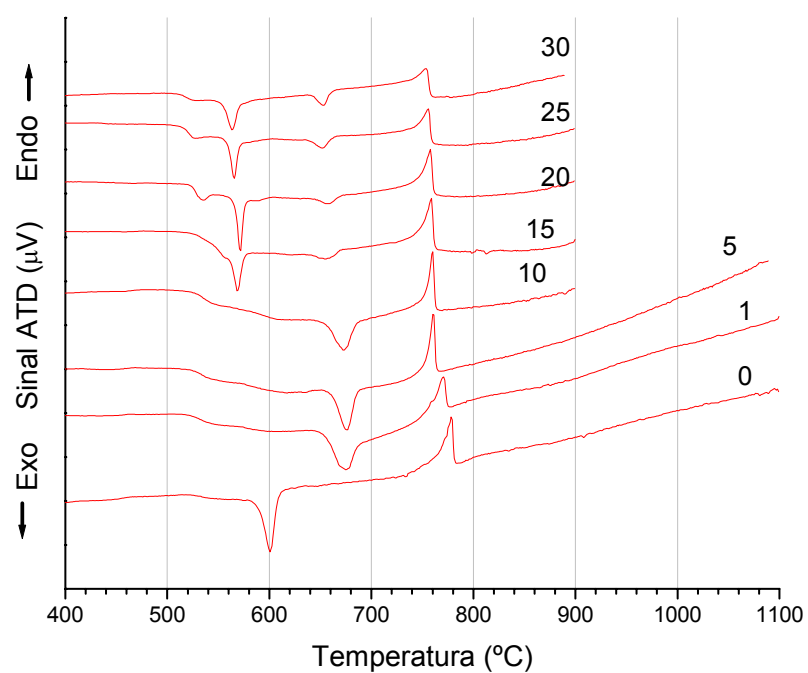


Figura 4.1 – ATD do sistema $(100-x) [\text{PbO}.2\text{B}_2\text{O}_3] \times [\text{PbO}.6\text{Fe}_2\text{O}_3]$ (valor de x %mol no lado esquerdo do gráfico).

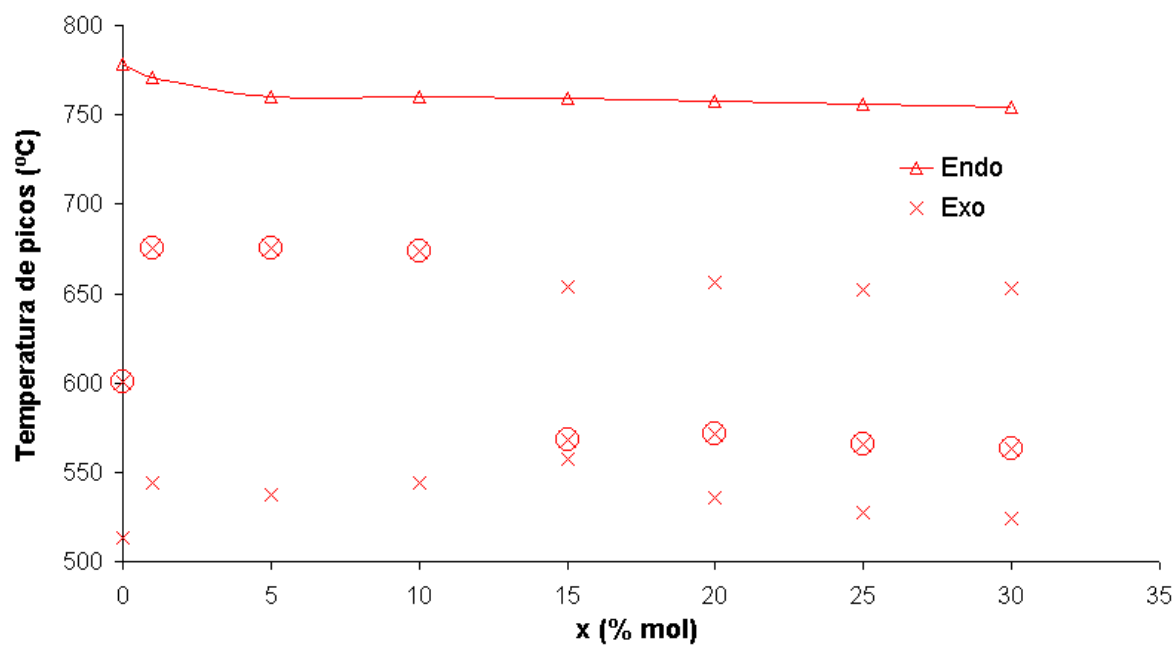


Figura 4.2 – Resultados do ATD para o sistema com chumbo (picos de: \times - exotérmico; \otimes - exotérmico de maior intensidade; Δ - endotérmico).

Todas as amostras apresentam picos exotérmicos (cristalização), entre os 500 – 700 °C, no entanto para $x \leq 10$ %mol apresentam dois picos de cristalização (fig. 4.1 e 4.2), mas o pico que ocorre à menor temperatura é pouco perceptível na figura 4.1. Para concentrações superiores a 15 %mol (inclusivé), observa-se o aparecimento de mais um pico, indicando a precipitação de mais uma fase em relação às restantes amostras. Nesta gama de temperaturas, os picos exotérmicos podem ser atribuídos à precipitação das fases Fe_2O_3 , ferrite de chumbo e borato de chumbo [Ram].

Para $x \leq 10$ %mol, o pico de maior intensidade posiciona-se a temperaturas superiores (600 – 700 °C), nas restantes amostras este pico posiciona-se para temperaturas intermédias (~ 550 °C). Este resultado pode indicar uma alteração estrutural devido ao aumento da concentração dos formadores da ferrite.

As temperaturas de cristalização (tab. 4.1), foram determinadas pelo método descrito na figura 3.3. Observamos que todas as amostras apresentam uma temperatura de cristalização perto dos 520 °C, enquanto que com a introdução dos formadores da ferrite ($x \geq 1$ %mol), ocorre o aparecimento de outro pico de cristalização perto dos 645 °C.

Tabela 4.1 – Temperaturas de cristalização, para as amostras do sistema com chumbo.

x (%mol)	0	1	5	10	15	20	25	30
	525	520	525	525	525	525	515	510
T_c (°C)	590				560	565	560	555
		655	660	655	640	645	640	640

Pela análise de DRX às amostras do sistema de chumbo detectou-se a precipitação de cristais Fe_2O_3 para $x \geq 25$ %mol (fig. 4.3). Esta precipitação de cristais magnéticos (Fe_2O_3) é muito incipiente, uma vez que a intensidade dos picos é relativamente baixa e observa-se ainda a presença de bandas difusas atribuídas à fase vítrea. Para as restantes concentrações não foi detectada a presença de fases cristalinas.

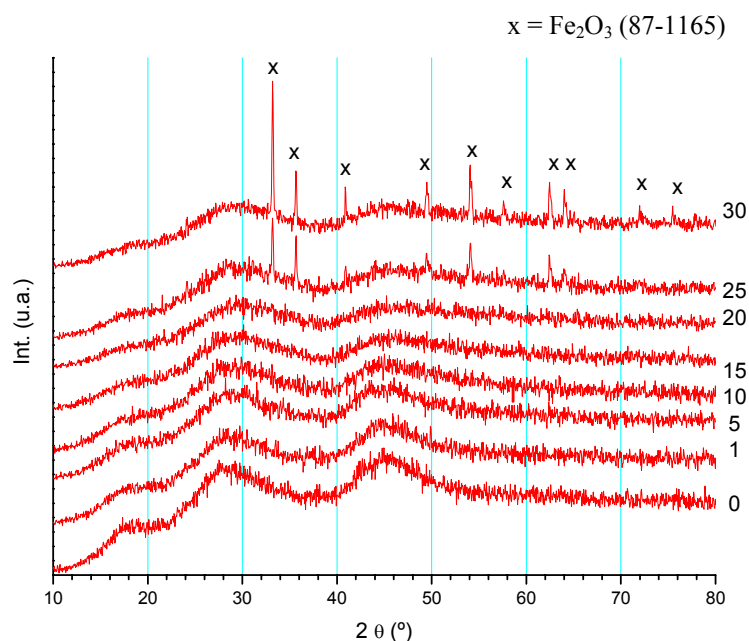


Figura 4.3 – Difractograma das amostras do sistema de chumbo, em função x $[\text{PbO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3]$ %mol.

Na medição da densidade para as amostras com chumbo após fusão observamos que a densidade aumenta com a concentração de formadores da ferrite até $x \leq 15$ %mol (fig. 4.4). Para $x = 20$ %mol observa-se um decréscimo em relação à variação da densidade verificada até essa concentração, o que indica alterações estruturais nesta amostra. Verifica-se que a densidade acima de $x = 25$ %mol é constante, o que pode ser atribuído à precipitação de cristais magnéticos.

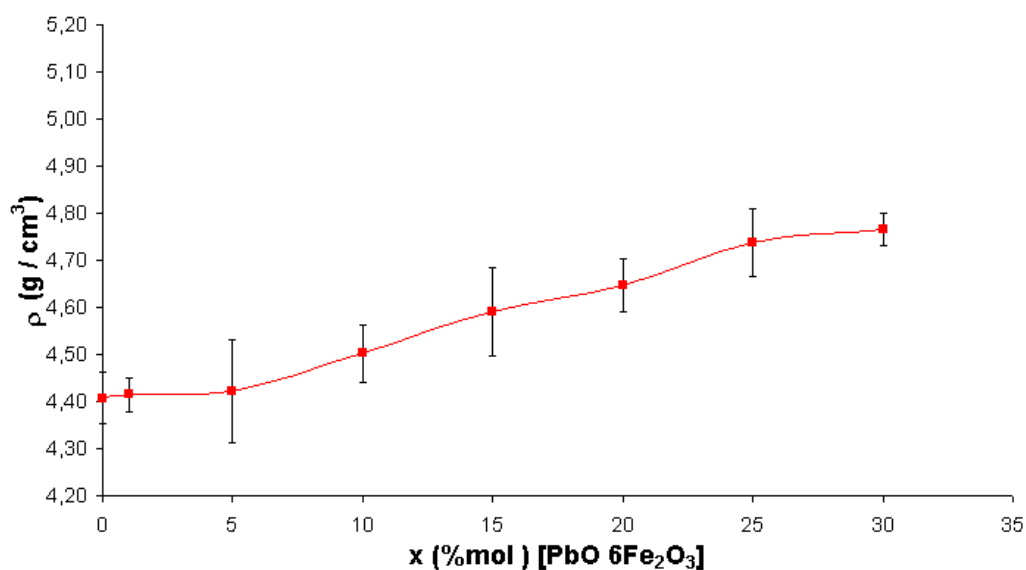


Figura 4.4 – Medidas de densidade das amostras com chumbo.

Na observação das amostras, por microscopia óptica e electrónica de varrimento e pela análise de EED confirmou-se a presença e constituição dos cristais, das amostras com $x = 25$ e 30 %mol, enquanto que para $x \leq 20$ %mol não foram observados cristais.

Todas as amostras com ferro apresentam um comportamento antiferromagnético ($T_C < 0$ K) nas medidas da χ_{ac} (fig. 4.5). Os valores de T_C e μ_{eff} diminuem com o aumento de x (fig. 4.6), o que está de acordo com os resultados encontrados na literatura [Nazarov]. No entanto, a amostra com $x = 20$ %mol apresenta uma diminuição acentuada de T_C e um aumento para μ_{eff} em relação às restantes amostras, o que pode ser atribuído à alteração estrutural observada na densidade desta amostra.

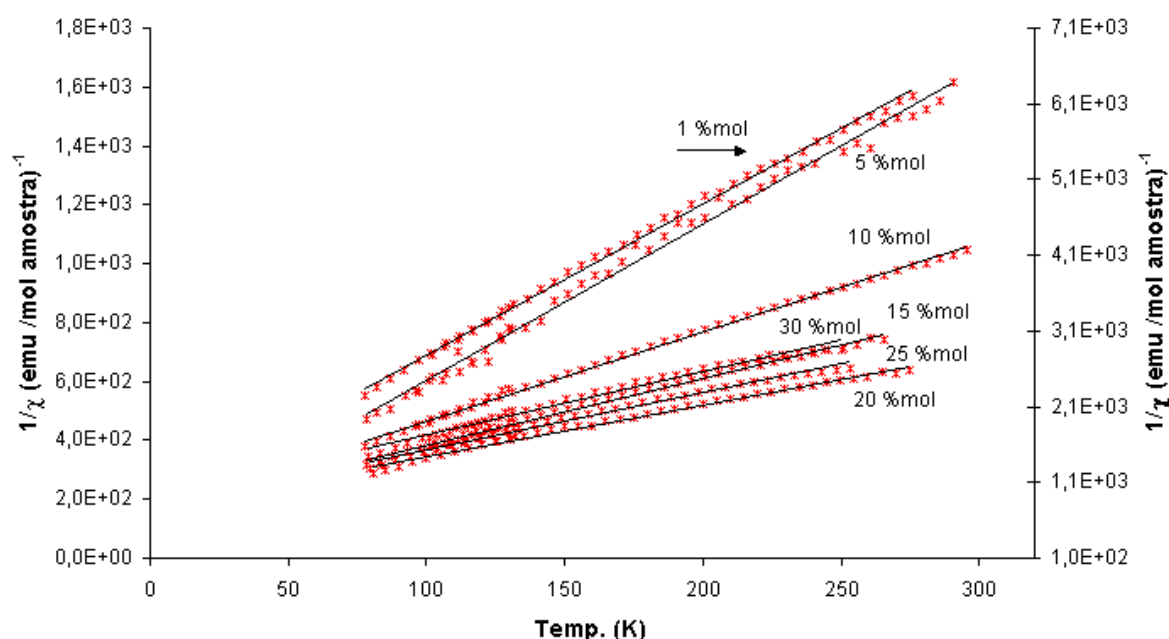


Figura 4.5 – Medição da χ_{ac} para as várias concentrações de x das amostras do sistema com chumbo.

As amostras com $x = 25$ e 30 %mol, apresentam uma alteração do comportamento (de T_C e μ_{eff}) em relação às amostras com $x \leq 15$ %mol verificado pelos valores da figura 4.6. Com base nos resultados da caracterização estrutural, verificou-se a presença de cristais de Fe_2O_3 nas amostras com $x = 25$ e 30 %mol, esta alteração no comportamento magnético pode dever-se aos cristais magnéticos.

Dos espectros de EPR, para todas as amostras do sistema de chumbo, sem tratamento térmico (fig. 4.7), verificou-se a existência de ressonâncias para $g \sim 2$ e/ou $4,3$ devido à presença de ferro. As ressonâncias $g \sim 2$ ($H \sim 3500$ G) e $4,3$ ($H \sim 500$ G), são atribuídas aos iões Fe^{3+} agregados e isolados na matriz vítrea, respectivamente [Mendiratta, Ahmad].

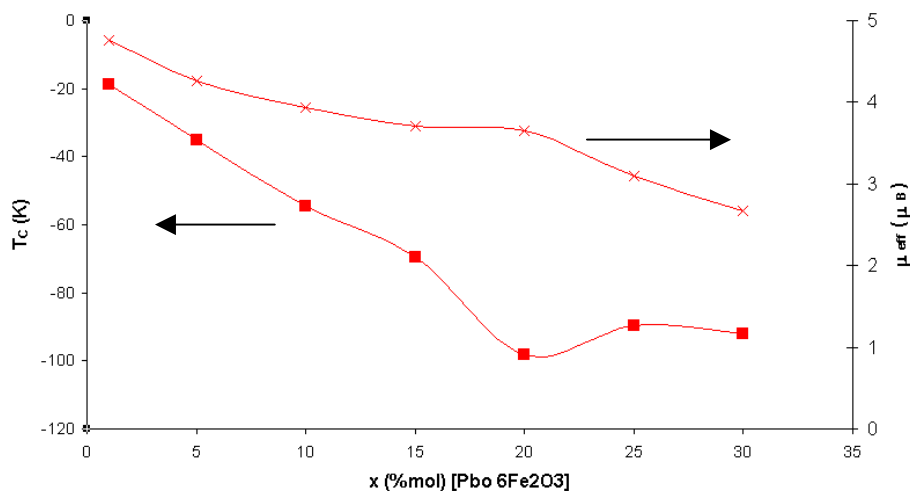


Figura 4.6 – Parâmetros magnéticos obtidos por χ_{ac} para o sistema com chumbo.

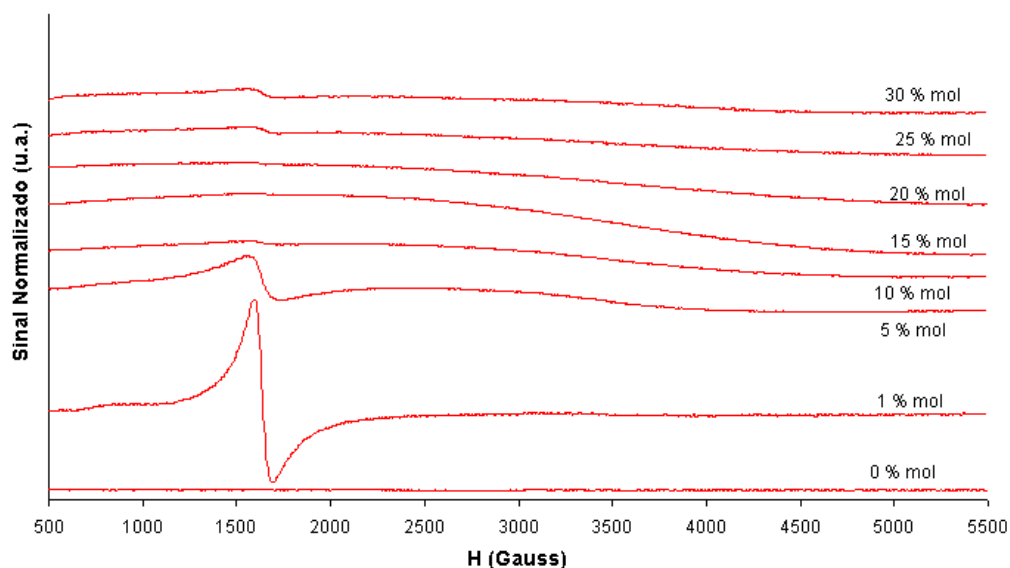


Figura 4.7 – Espectros de EPR das amostras do sistema com chumbo.

Na ressonância de $g \sim 2$, os valores de ΔH e de N_{rel} aumentam com a concentração de x (tab 4.2). O contrário é verificado para a ressonância de $g \sim 4,3$ em que ΔH e N_{rel} diminuem, excepto para $x = 25$ e 30 %mol.

As alterações nas ressonâncias são confirmadas através dos valores de $\frac{N_2}{N_4}$ (tab. 4.2), e também observadas pelos autores supra mencionados, os quais explicam que o aumento de Fe_2O_3 no sistema provoca um aumento no número de iões que participam na interacção, o que origina a diminuição de intensidade da ressonância $g \sim 4,3$.

Tabela 4.2 – Parâmetros obtidos através dos espectros de EPR das amostras do sistema com chumbo.

x (%mol)	g ~ 2		g ~ 4,3		$\frac{N_2}{N_4}$
	ΔH ($\pm 0,02$ Gauss)	N_{rel}	ΔH ($\pm 0,02$ Gauss)	N_{rel}	
1			102,54	1	0
5	1777,34	1	180,66	0,75	52,19
10	2612,31	2,91	151,37	0,05	2486,80
15	3876,95	12,27			Inf
20	3950,20	8,87			Inf
25			126,95	0,06	0
30			136,72	0,1	0

No caso das amostras com $x = 25$ e 30 %mol, observamos um comportamento oposto ao referido anteriormente. Este comportamento, foi também verificado nas medições da χ_a , o qual pode ser atribuído à presença dos cristais de Fe_2O_3 nestas amostras, detectados por DRX e observados pelas técnicas de microscopia.

Para a amostra com $x = 20$ %mol é verificado nos espectros de EPR, uma alteração do seu comportamento em relação às concentrações de x inferiores ($x \leq 15$ %mol). Esta alteração do comportamento, foi também observada nos resultados da χ_{ac} e caracterização estrutural (densidade)

Os tratamentos térmicos serão efectuados apenas às amostras com $x \leq 20$ %mol, uma vez que se verificou a precipitação de cristais para as concentrações de $x = 25$ e 30 %mol.

4.1.2 Amostras com tratamento térmico

Os tratamentos térmicos efectuados às amostras para as temperaturas de cristalização indicadas por ATD (tab. 4.1), deram origem ao amolecimento das mesmas, o que levou serem testadas temperaturas menores. As temperaturas escolhidas para realizar os tratamentos térmicos estão apresentadas na tabela 4.3. A diferença entre a temperatura do tratamento térmico e a obtida por ATD é apresentada entre parêntesis.

Tabela 4.3 – Temperaturas (°C) dos tratamentos térmicos utilizadas para as amostras do sistema com chumbo.

x (%mol)	0	1	5	10	15	20
T (°C)	495 (-30)	500 (- 20)	495 (-30)	510 (-15)	520 (-5)	510 (-15)

Para concentrações de $x < 15$ %mol, não ocorreu a precipitação de cristais após as várias condições de tratamentos térmicos, sem campo (4h e 8h) e com campo magnético (4 h H e 8 h H) conforme apresentado na tabela 4.4. Este facto pode ser atribuído à diminuição da temperatura do tratamento térmico, em relação à temperatura de cristalização obtida por ATD. No entanto para as amostras com $x = 15$ e 20 %mol, observou-se a precipitação de fases magnética (Fe_2O_3) e não magnética (PbB_4O_7 - JCPDS n.º 84-2152).

Tabela 4.4 – Resultados da análise por DRX para as amostras do sistema com Chumbo, após os tratamentos térmicos.

X (%mol)	Temperatura (°C)	4 h	4 h H	8 h	8 h H
0	495	Amorfa	-	Amorfa	-
1	500	Amorfa	Amorfa	Amorfa	Amorfa
5	495	Amorfa	Amorfa	Amorfa	Amorfa
10	510	Amorfa	Amorfa	Amorfa	Amorfa
15	520	Fe_2O_3	Fe_2O_3	Fe_2O_3 PbB_4O_7	Fe_2O_3
20	510	Fe_2O_3	Fe_2O_3	Fe_2O_3 PbB_4O_7	Fe_2O_3

Após efectuar o tratamento térmico a todas as amostras não se obteve a fase magnética ($\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ – ferrite de chumbo). Todavia as fases cristalinas obtidas são as mencionadas noutros trabalhos [Ram].

Para a amostra de $x = 20$ %mol, verificamos que a precipitação é mais incipiente relativamente à de 15 %mol, este facto pode ser atribuído à menor temperatura do tratamento térmico, de -15 °C para 20 % mol e -5 °C para 15 % mol (tab. 4.3).

No entanto os cristais de Fe_2O_3 precipitados nas concentrações $x = 15$ e 20 %mol apresentam diferentes parâmetros de rede, observados através das diferentes posições dos picos nos difractogramas (fig. 4.8 e 4.9, respectivamente). O que nos leva a supor tratarem-se de cristais magnéticos com diferentes estruturas cristalinas mas compostos pelos mesmos elementos.

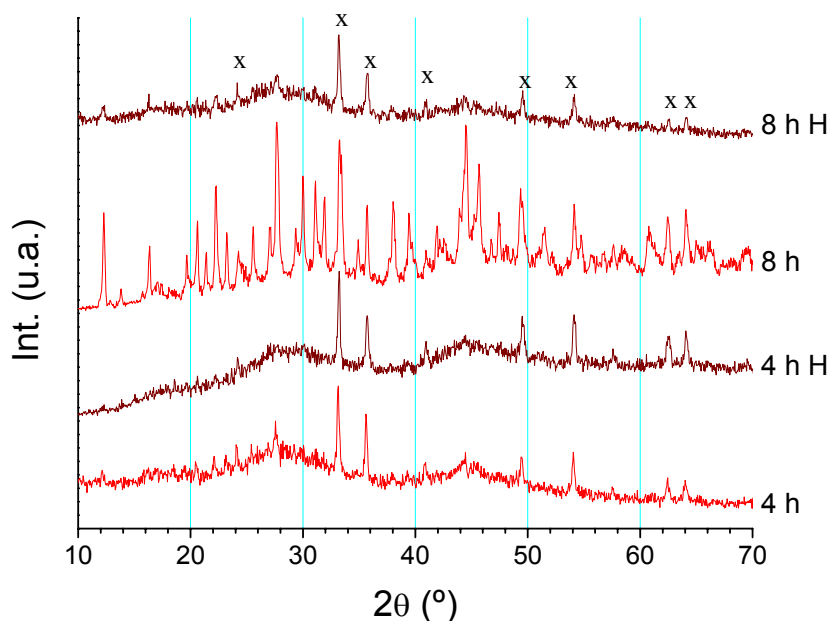


Figura 4.8 – Difractograma da amostra de chumbo dopada com 15 %mol tratada a 520 °C, para as várias condições (x - Fe_2O_3).

Para as amostras com $x = 15$ e 20 %mol, o tratamento térmico durante 4h, provoca a precipitação incipiente de cristais Fe_2O_3 , com o aumento do tempo do tratamento térmico (para 8h) observamos a precipitação de cristais Fe_2O_3 e de PbB_4O_7 (únicos picos não indexados nos difractogramas destas amostras tratadas a 8h). O aumento da duração do tratamento térmico origina um aumento na precipitação da fase magnética (tab. 4.5).

No tratamento termo-magnético durante 4h (4hH), verificamos um aumento de cristalinidade da fase magnética, relativamente ao tratamento convencional. O aumento da sua duração (8hH) provoca uma diminuição da cristalização dos cristais magnéticos.

A diminuição da intensidade da fase magnética para 8hH, pode ser atribuída à nucleação de cristais não magnéticos (PbB_4O_7), mas que não foram detectados pelas técnicas de caracterização utilizadas.

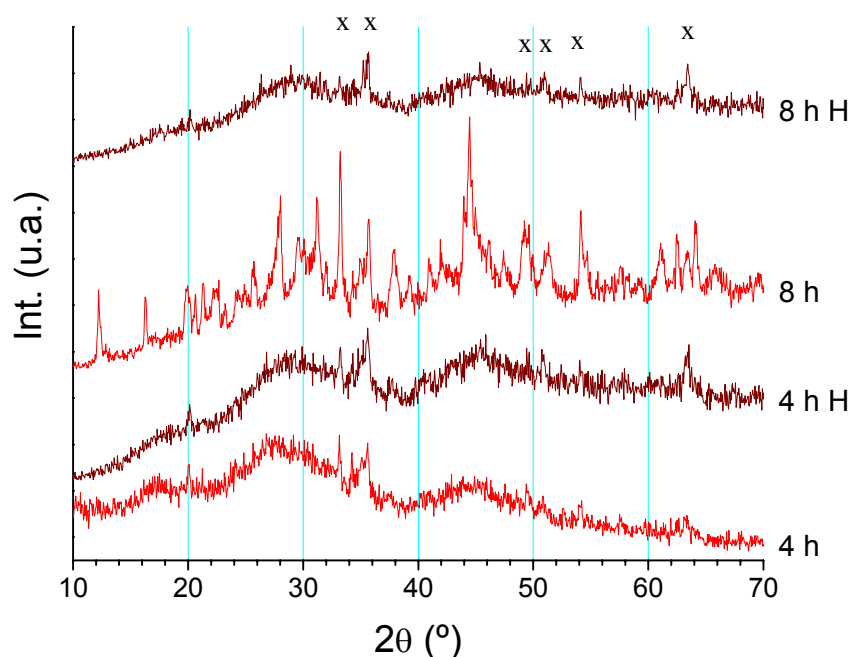


Figura 4.9 – Difractograma da amostra de chumbo dopada com 20 %mol tratada a 510 °C, para as várias condições (x - Fe₂O₃).

Tabela 4.5 – Intensidade relativa (eq. 3.2) da fase magnética presente nas amostras cristalizadas do sistema com chumbo.

x (%mol)	Temperatura (°C)	4 h	8 h
15	520	1	1,22
	520 H	1,05	0,82
20	510	1	1,11
	510 H	1,16	0,81

Uma possível explicação para este resultado pode estar relacionada com o facto de que estes cristais (não magnéticos) apresentam uma densidade bastante elevada ($\rho_{\text{teórico}} \sim 5,8 \text{ g/cm}^3$ - JCPDS), opondo-se à precipitação orientada dos cristais magnéticos. Não permitindo assim, a precipitação dos cristais magnéticos e o seu desenvolvimento, o que explica a diminuição da intensidade.

Esta hipótese sugerida para os resultados da DRX, deve ter consequências corroborativas na medição da densidade das amostras. Para as amostras amorfas ($x \leq 10$ %mol), após o tratamento térmico durante 4h, verificamos que o valor da densidade aumenta em relação ao valor da densidade após sem tratamento térmico, indicando modificações na estrutura destas amostras (tab. 4.6).

Nestas amostras ($x \leq 10$ %mol), o aumento do tempo do tratamento térmico (para 8h) provoca, em geral, um aumento da densidade. Este aumento da densidade, pode ser atribuída a pequenas deformações mas que não são observadas a olho nú, uma vez que as temperaturas às quais as amostras foram submetidas a tratamento são inferiores às obtidas por ATD, devido a elas se deformarem.

Tabela 4.6 – Densidade das amostras do sistema de chumbo.

X (%mol)	Fusão ρ (g / cm ³)	Temperatura (°C)	4 h ρ (g / cm ³)	8 h ρ (g / cm ³)
0	4,407 ± 0,055	495	4,420 ± 0,048	4,442 ± 0,081
1	4,415 ± 0,036	500	4,474 ± 0,056	4,446 ± 0,044
		500 H	4,452 ± 0,020	4,429 ± 0,051
5	4,421 ± 0,110	495	4,432 ± 0,084	4,437 ± 0,097
		495 H	4,417 ± 0,023	4,491 ± 0,019
10	4,502 ± 0,061	510	4,556 ± 0,035	4,621 ± 0,035
		510 H	4,531 ± 0,057	4,549 ± 0,018
15	4,590 ± 0,094	510	4,419 ± 0,060	4,448 ± 0,067
		510 H	4,573 ± 0,046	4,581 ± 0,040
20	4,648 ± 0,056	510	4,676 ± 0,085	4,777 ± 0,059
		510 H	4,835 ± 0,083	4,784 ± 0,077

A aplicação do campo magnético no tratamento térmico nestas amostras (amorfas) apresenta um valor de densidade inferior ao do tratamento convencional, mas com o mesmo comportamento em relação à sua duração (tab. 4.6).

Para as amostras de maior concentração $x = 15$ e 20 %mol, verificamos que o tratamento térmico (4h) provoca um aumento do valor da densidade relativamente à amostra de fusão (tab. 4.6). A densidade aumenta com o aumento da duração do tratamento térmico.

O tratamento termo-magnético durante 4h provoca um aumento do valor da densidade em relação ao mesmo tratamento convencional. Para estas amostras ($x = 15$ e 20 %mol) o aumento da duração do tratamento (8hH) induz pequenos aumentos na densidade em relação ao mesmo tratamento sem campo.

As alterações da densidade para as amostras cristalizadas ($x = 15$ e 20 %mol), estão relacionadas com as fases presentes e a evolução das mesmas nas amostras, observadas por DRX.

Através da observação por microscopia óptica e electrónica de varrimento e análise por EED, verificam-se também estes resultados, observando-se que o tratamento termo-magnético durante 4h originou mais cristais de Fe_2O_3 , na forma de dendrites, em relação ao tratamento convencional. Enquanto que o tratamento com campo magnético durante 8h provoca a dissolução dos cristais de PbB_4O_7 , em relação ao tratamento convencional a 8h, conforme se observa nas seguintes figuras 4.10. No entanto na observação das amostras, através das técnicas de microscopia, não foi verificada nenhuma orientação dos cristais.

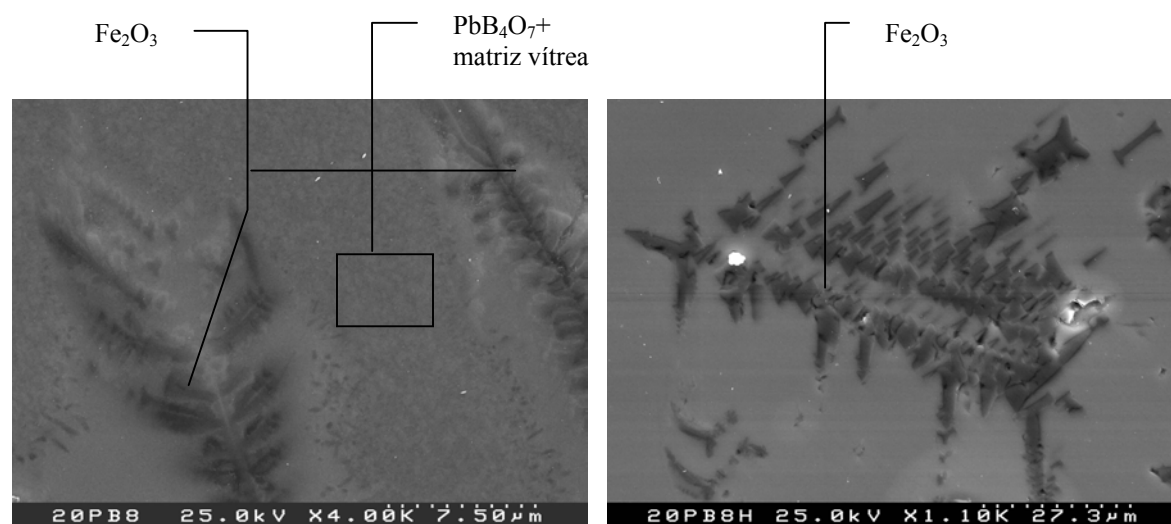


Figura 4.10 – Micrografias de MEV para as amostras 20 %mol de chumbo tratadas a 510 °C sem (20PB8) e com (20PB8H) campo magnético aplicado.

Dos espectros obtido por EPR, para as amostras com ferro do sistema de chumbo tratadas termicamente, observamos ressonâncias para $g \sim 2$ e $4,3$ (tab. 4.7). As amostras que não cristalizaram após tratamento térmico ($x \leq 10$ %mol) apresentam os mesmos picos que os observados antes do tratamento térmico (fig. 4.11). No entanto, ocorreram alterações nos valores de ΔH e N_{rel} para as concentrações $x \leq 10$ %mol, devido ao modo como os íons de ferro se encontram dispersos na matriz vítrea.

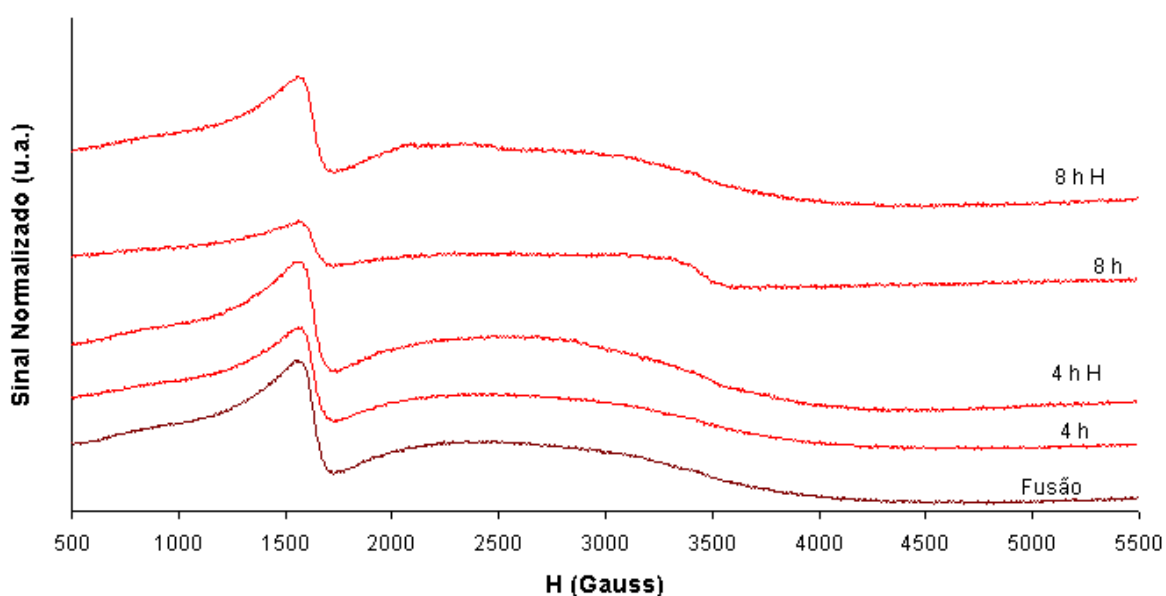


Figura 4.11 – Espectros de EPR da amostra com $x = 5$ %mol tratada a 495 °C do sistema com chumbo.

Nas amostras que cristalizaram ($x = 15$ e 20 %mol) após o tratamento térmico, observou-se alterações nos seus espectros relativamente à amostra após a fusão, devido à presença de cristais nas amostras (fig. 4.12 e 4.13, respectivamente). Nos espectros de EPR observamos uma alteração da ressonância, enquanto que para $x = 15$ %mol a ressonância com maior sinal é a de $g \sim 4,3$, para $x = 20$ %mol é a de $g \sim 2$. As diferenças entre as ressonâncias nos espectros destas amostras podem estar relacionadas com a precipitação de diferentes cristais magnéticos entre estas concentrações, observadas na caracterização estrutural.

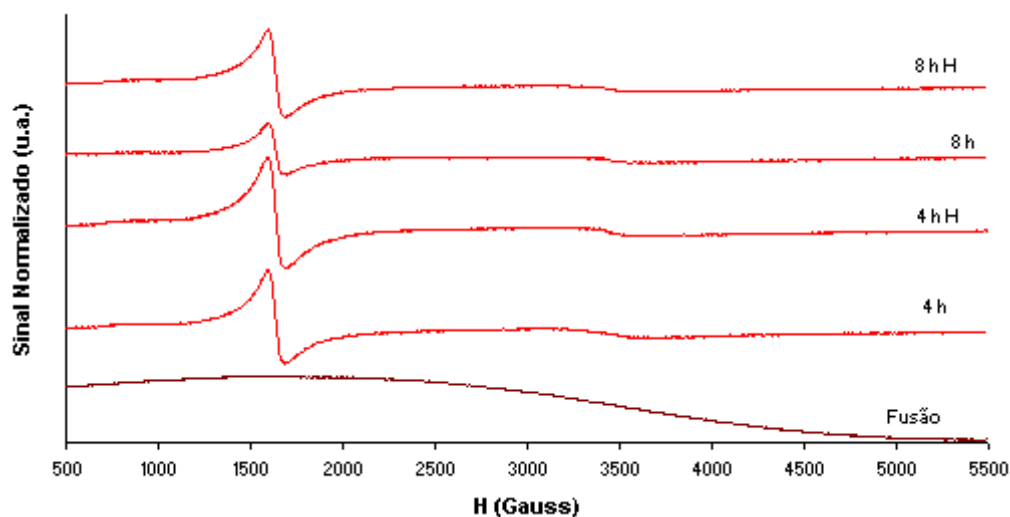


Figura 4.12 – Espectros de EPR da amostra com $x = 15$ %mol tratada a 520 °C do sistema com chumbo.

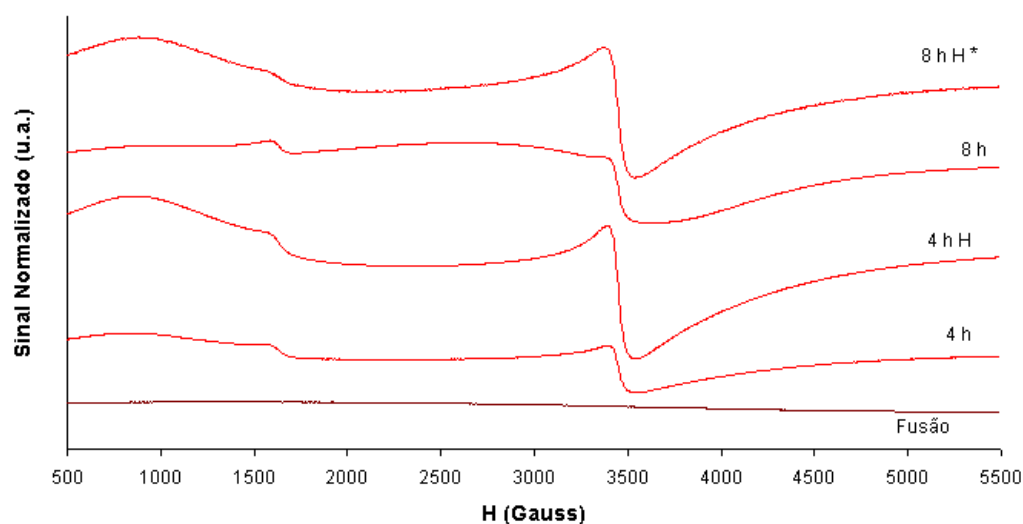


Figura 4.13 – Espectros de EPR da amostra com $x = 20$ %mol tratada a 510 °C do sistema com chumbo.

Para as amostras amorfas após o tratamento térmico ($x \leq 10$ %mol) não verificamos alterações significativas no valor de ΔH para $g \sim 4,3$, em relação ao valor das amostras antes do tratamento térmico, mesmo com o aumento do tempo do tratamento térmico. Com o tratamento termo-magnético observamos um aumento de ΔH em relação ao tratamento convencional, no entanto não se observam alterações significativas com o aumento da sua duração (tab. 4.7).

Tabela 4.7 – Valores de ΔH obtidos através dos espectros de EPR das amostras tratadas do sistema com chumbo.

X (%mol)	Temperatura (°C)	g ~ 2			g ~ 4,3		
		fusão	4h	8h	fusão	4h	8h
1	500				102,54	97,66	97,66
	500 H					97,66	102,54
5	495	1777,34	1684,57	258,79	180,66	156,25	146,48
	495 H		1450,20	2021,48		170,90	170,90
10	510	2612,30	2216,80	2216,80	151,37	156,25	156,25
	510 H		2192,38	1586,91		190,43	170,90
15	520	3876,95	190,43	131,84		87,89	92,77
	520 H		156,25	141,60		92,77	92,77
20	510	3950,20	136,72	278,32		283,20	126,95
	510 H		151,37	156,25		385,74	229,49

Para a ressonância de $g \sim 2$ das amostras após tratamento térmico com $x = 5$ e 10 %mol, ($x = 1$ %mol não se observou esta ressonância), observamos uma diminuição de ΔH em relação à amostra antes do tratamento térmico. O aumento da duração do tratamento térmico provoca uma diminuição do valor de ΔH para $x = 5$ %mol e uma estabilização do valor para $x = 10$ %mol. Para o tratamento termo-magnético, observamos uma diminuição de ΔH em relação ao tratamento convencional, no entanto o aumento da sua duração provoca um comportamento contrário ao do tratamento convencional, nestas amostra.

Para as amostras cristalinas ($x = 15$ e 20 %mol) observam-se alterações na largura dos picos das ressonâncias, com as condições dos tratamento térmicos. O tratamento térmico provoca uma definição da largura do pico (ΔH) da ressonância $g \sim 2$ em relação às amostras sem tratamento térmico, que pode ser atribuído à precipitação dos cristais magnéticos Fe_2O_3 em que o aumento da força de ligação do par $\text{Fe}^{3+} - \text{O} - \text{Fe}^{3+}$ diminuí ΔH [Ram]. Para a amostra com $x = 15$ %mol observamos uma diminuição de ΔH com o aumento da duração do tratamento térmico e com a aplicação do campo magnético. Para $x = 20$ %mol observamos um aumento de ΔH com o aumento da duração do tratamento térmico e com a aplicação do campo magnético.

Na ressonância de $g \sim 4,3$ para $x = 15$ %mol não se observam alterações no valor de ΔH com as condições do tratamento térmico. Mas para a amostra com $x = 20$ %mol já se observam alterações nos valores de ΔH para esta ressonância, em que o aumento da duração do tratamento térmico provoca a diminuição de ΔH . A aplicação do campo magnético durante o tratamento térmico origina um valor superior de ΔH relativamente ao tratamento convencional, o aumento da sua duração (tratamento termo-magnético) provoca uma diminuição no valor de ΔH , mas continua a ser superior ao do convencional. Estes resultados podem estar relacionados com a diferença de estrutura dos cristais magnéticos e assim no comportamento magnético entre as duas concentrações, e o modo como os iões Fe^{3+} estão dispersos na matriz vítrea, com base nos resultados das amostras sem tratamento térmico [Ram].

Para as amostras com $x \geq 10$ %mol em termos de intensidades (relativas) para a ressonância de $g \sim 4,3$ podemos verificar que o tratamento térmico origina um aumento de N_{rel} , em relação à amostra sem qualquer tratamento (tab. 4.8). Nestas concentrações, o aumento da duração do tratamento provoca uma diminuição da intensidade, o que não acontece com as restantes amostras ($x \leq 10$ %mol).

Tabela 4.8 – Valores das intensidades relativas obtidas através dos espectros de EPR das amostras do sistema com chumbo.

x (%mol)	Temperatura (°C)	g ~ 2			g ~ 4,3			$\frac{N_2}{N_4}$		
		Fusão	4h	8h	Fusão	4h	8h	Fusão	4h	8h
1	500				1	0,94	1,04	0	0	0
	500 H				1	0,99	1,20	0	0	0
5	495	1	0,80	0,01	1	0,62	0,27	52,19	66,54	1,85
	495 H		0,80	1,35	1	0,88	0,77		47,29	91,22
10	510	1	1,38	1,31	1	1,43	1,55	2486,80	2409,30	2101,34
	510 H		1,44	0,63	1	2,38	2,11		1510,64	738,39
15	520	1	2,23*	0,66*		1	0,61	inf	0,30	0,14
	520 H		1,43*	0,85*		1,33	1,05		0,14	0,11
20	510	1	0,01	0,03		1	0,18	inf	0,77	25,28
	510 H		0,02	0,02		4,26	0,74		0,63	3,76

* - $\times 10^{-4}$

Com a aplicação do campo magnético no tratamento térmico em todas as amostras observa-se um aumento na intensidade da ressonância $g \sim 4,3$, em relação ao tratamento convencional. No entanto o aumento da duração do tratamento termo-magnético origina uma diminuição da intensidade em relação ao de menor duração, mas aumenta em relação ao tratamento convencional. Este facto pode estar relacionado com a disposição do elemento magnético nas amostras.

A intensidade para a ressonância de $g \sim 2$, observamos melhorias (para $x \leq 10$ %mol) mas também o contrário (para $x = 5$ e 20 %mol) com o tratamento térmico. O aumento da duração do tratamento provoca a diminuição da intensidade. Em geral a aplicação do campo magnético nas amostras, provoca um aumento da intensidade. Enquanto que o aumento da sua duração origina uma diminuição, mas a intensidade continua superior em relação ao tratamento convencional.

Na relação entre as intensidades das duas ressonâncias ($g \sim 2$ e $4,3$), observa-se que esta aumenta atingindo o máximo para $x = 10$ %mol, indicando que para estas concentração o número de iões agregados é maior [Yoko]. Para $x = 15$ %mol esta razão diminui acentuadamente, aumentando para $x = 20$ %mol.

A diminuição da relação entre as intensidades das ressonâncias $g \sim 2$ e $4,3$, observada entre as amostras com $x = 10$ e 15 %mol pode ser atribuída à precipitação de cristais magnéticos. Sendo confirmada quando comparamos os valores, dessa relação entre as amostras com $x = 15$ e 20 %mol, tendo em conta o grau de cristalinidade das amostras (fig. 4.8 e 4.9).

Dos resultados obtidos para as amostras cristalizadas com chumbo ($x = 15$ e 20 %mol) observamos diferenças de comportamento entre elas, nas várias condições do tratamento térmico (convencional e termo-magnético). Resultando na precipitação de diferentes cristais magnéticos, o que pode explicar a diferença de comportamentos magnéticos observados entre elas. As diferenças observadas entre os comportamentos destas amostras sem tratamento térmico, podem indicar uma alteração estrutural para a concentração de $x = 20$ %mol, que com os tratamentos térmicos, é mais notório principalmente na fase magnética cristalizada.

4.2 Resultados do sistema com bário

4.2.1 Amostras após fusão

Os resultados do ATD das amostras após fusão estão apresentados na figura 4.14. Para estas amostras não foram observadas transições vítreas (fig. 4.14).

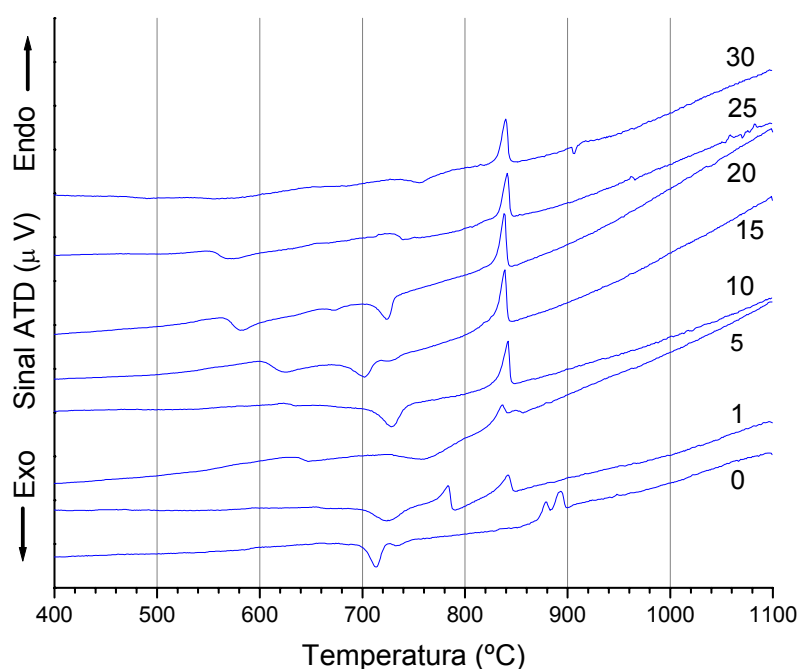


Figura 4.14 – ATD do sistema $(100-x) [\text{BaO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3] \cdot x [\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3]$ (x no lado esquerdo do gráfico).

Dos resultados (fig. 4.14 e 4.15), observa-se que a temperatura de fusão diminui inicialmente com a adição dos formadores da ferrite, todavia mantém-se praticamente constante para as concentrações de $x \geq 5$ %mol. Verificamos ainda que para as amostras com $x = 0$ e 1 %mol, a existência de dois picos de fusão entre 850 e 900 °C, significando que as fases presentes nestas amostras apresentam diferentes temperaturas de fusão. Para as restantes amostras existe apenas um pico endotérmico próximo dos 850 °C, atribuído à fusão das fases presentes na amostra.

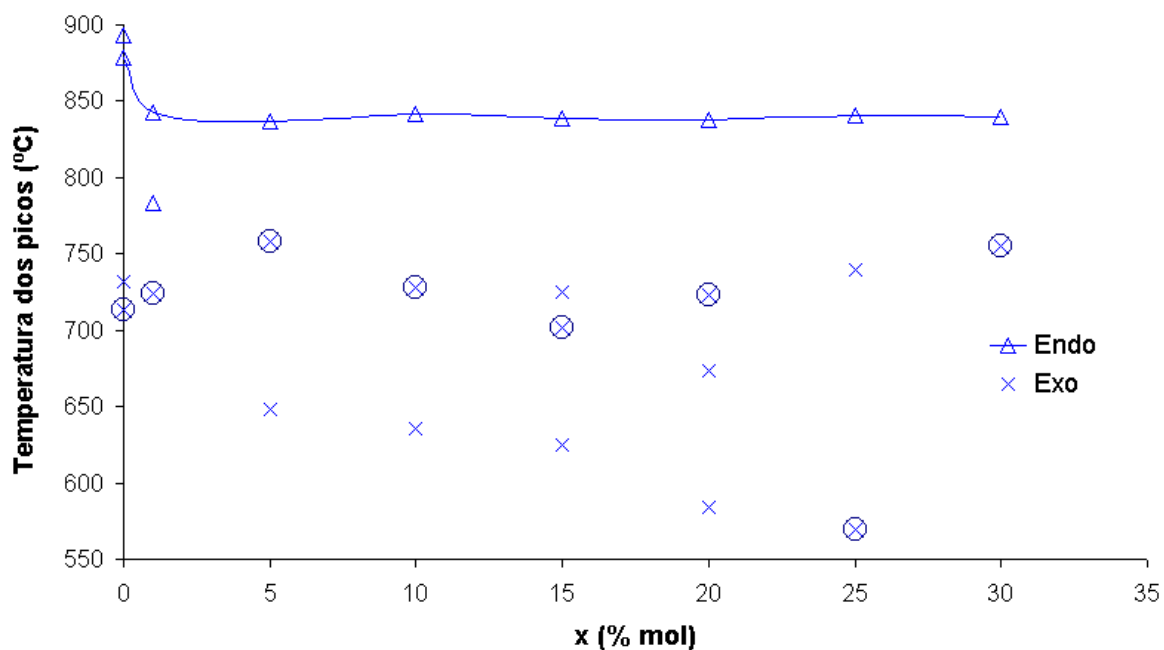


Figura 4.15 – Resultados do ATD para o sistema com bário correspondentes aos picos: ×- exotérmicos; ⊗- exotérmicos de maior intensidade; Δ - endotérmicos.

Os picos exotérmicos obtidos encontram-se na gama de temperatura dos 550 – 800 °C, estando de acordo com os observados por outros autores [Bernier, Buessem, Singru, Rezlescu, Sinn]. As amostras com $x = 15$ e 20 %mol apresentam três picos exotérmicos (cristalização), enquanto que as restantes amostras apresentam apenas dois, excepto a amostra com maior adição ($x = 30$ %mol), que apresenta apenas um pico exotérmico.

Estes resultados eram esperados, pois nesta gama de temperaturas ocorre a cristalização das fases de Fe_2O_3 , ferrite de bário e fases do sistema de borato de bário [Bernier, Buessem, Singru, Rezlescu, Sinn].

A temperatura do pico exotérmico mais intenso aumenta até à amostra com $x = 5$ %mol diminuindo para as concentrações superiores, sendo esta diminuição bastante acentuada para a amostra com $x = 25$ %mol. Contrariamente, para as amostras de $x = 20$ e 30 %mol essa temperatura de cristalização é superior.

Nos resultados das amostras com $x = 0$, 15 e 25 %mol, os picos mais intensos correspondem à 2ª temperatura mais elevada. Para as restantes amostras, esse pico verifica-se para a temperatura mais elevada. As temperaturas de cristalização das amostras (tab. 4.9) foram determinadas através dos picos exotérmicos obtidos por ATD, utilizando o método descrito na figura 3.3.

Tabela 4.9 – Temperaturas de cristalização, para as amostras do sistema com bário.

x (%mol)	0	1	5	10	15	20	25	30
T_c (°C)	700 725	700	635 725	630 705	605 680 720	565 660 710	555 730	735

Da análise por DRX às amostras com bário sem tratamento térmico (fig. 4.16), observou-se a precipitação de cristais magnéticos apenas para a amostra com maior concentração de formador da ferrite ($x = 30$ %mol). A cristalização desta amostra pode justificar a existência de apenas um pico exotérmico observado no ATD. As restantes amostras apresentam nos difactogramas as bandas difusas características dos estados amorfos.

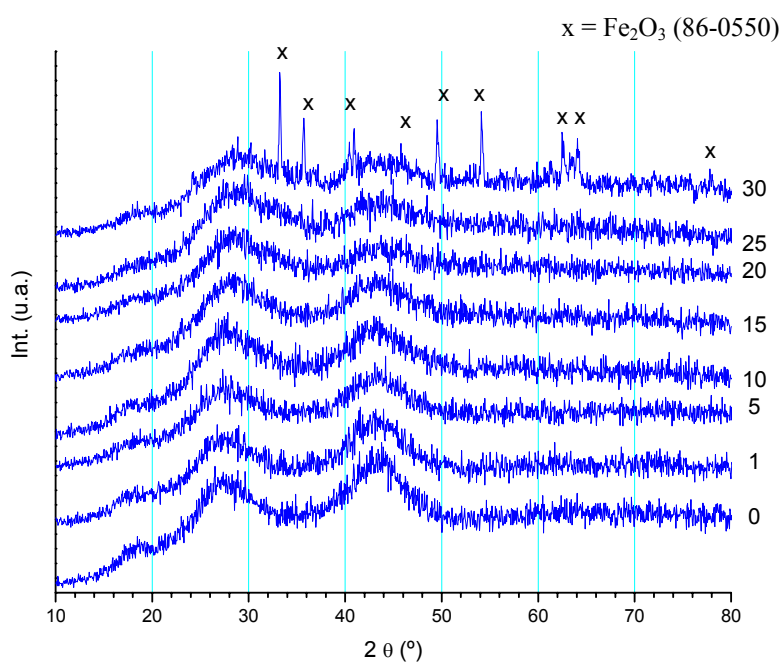


Figura 4.16 – Difractograma das amostras do sistema de bário (x %mol $[\text{BaO}.6\text{Fe}_2\text{O}_3]$).

A densidade dos vidros com bário (fig. 4.17), aumenta quase linearmente com a concentração x ($\text{BaO}.6\text{Fe}_2\text{O}_3$). No entanto, observamos que para $x = 30$ %mol esse aumento é mais acentuado, indicando uma possível alteração da estrutura relativamente às restantes amostras, que pode ser atribuído à precipitação dos cristais magnéticos detectados por DRX.

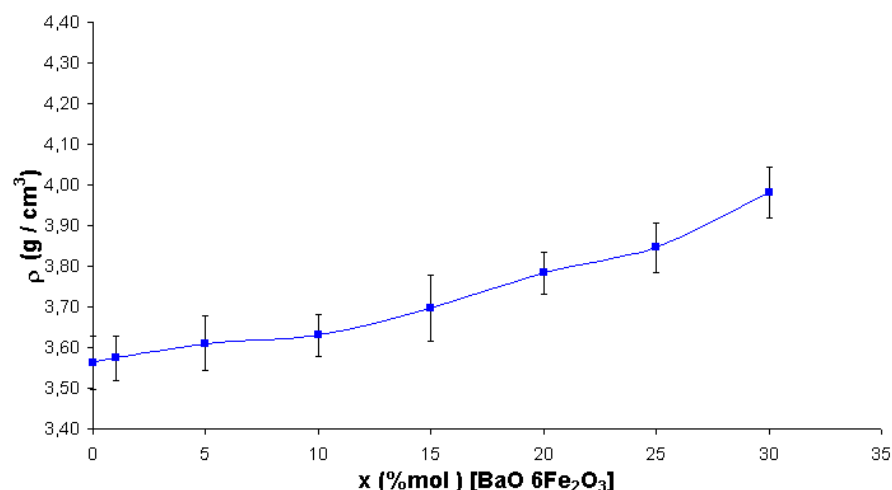


Figura 4.17 – Medidas de densidade das amostras com bário.

A interpretação efectuada para os resultados obtidos por DRX e medidas de densidade foram confirmados pelas técnicas de microscopia utilizadas neste trabalho, ou seja, observou-se a precipitação de cristais magnéticos apenas na amostra com $x = 30$ %mol.

As medições de χ_{ac} para este sistema indicam um comportamento antiferromagnético ($T_C < 0$ K), em todas as amostras com ferro (fig. 4.18). Dos parâmetros determinados através da χ_{ac} (fig. 4.19), verificamos que o valor de μ_{eff} e T_C diminuem com o aumento de x . Contudo, para $x = 30$ %mol atinge o valor máximo de μ_{eff} ($\sim 6 \mu_B$) e o mínimo de T_C (~ -300 K), que pode ser atribuído à presença de cristais magnéticos verificados na caracterização estrutural desta amostra.

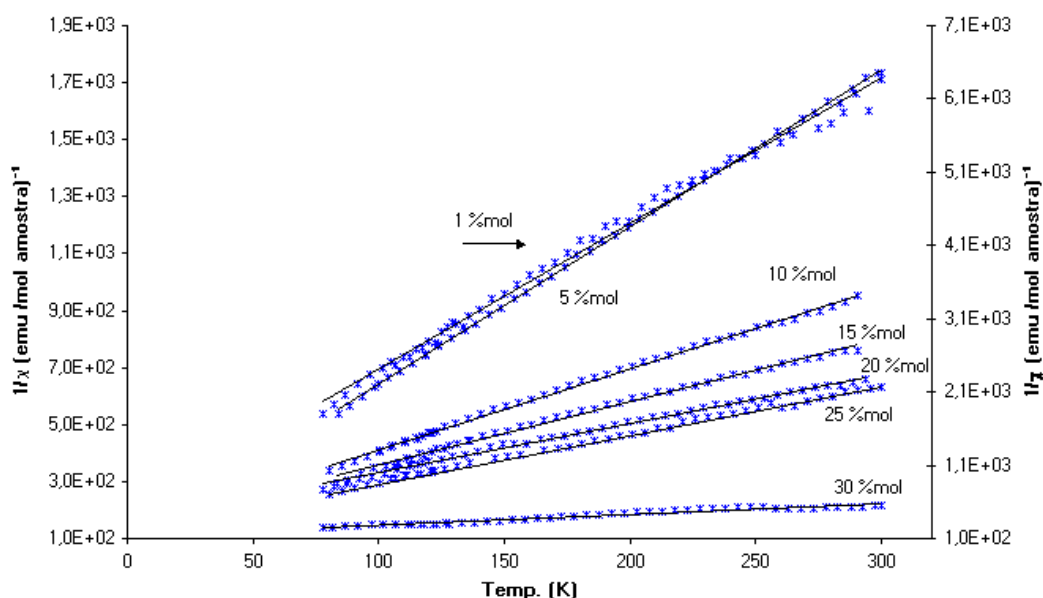


Figura 4.18 - Medição da χ_{ac} para as concentrações x das amostras do sistema com bário.

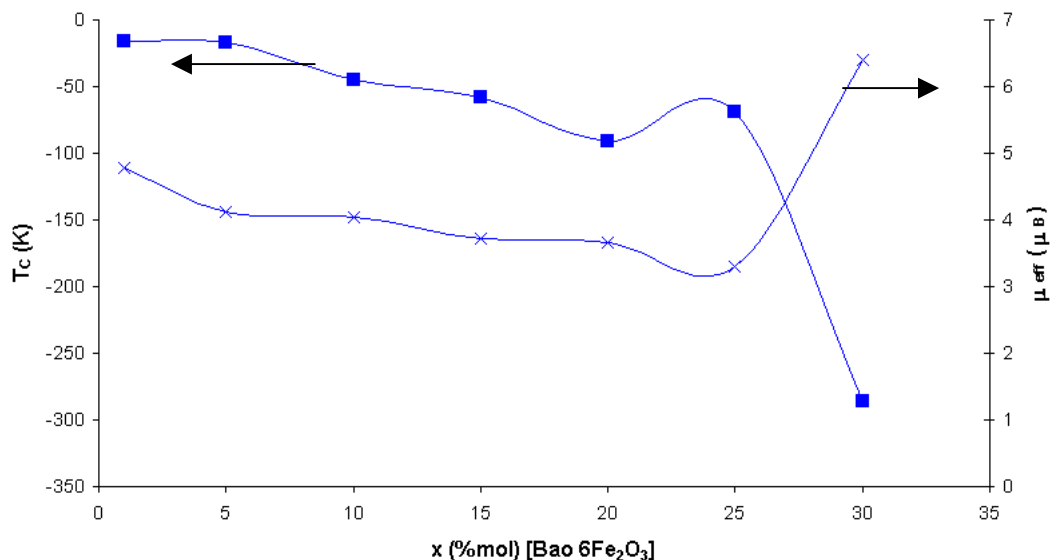


Figura 4.19 – Grandezas magnéticas obtidas por χ_{AC} , para o sistema com bário.

Os espectros de EPR apresentam ressonâncias para $g \sim 2$ e para $g \sim 4,3$ (fig. 4.20). A intensidade da ressonância $g \sim 4,3$ vai diminuindo com o aumento de x , desaparecendo para $x \geq 15$ %mol. Para a ressonância $g \sim 2$ observa-se que a intensidade, bem como ΔH , aumentam com a concentração de x (tab. 4.10).

Estes resultados são confirmados através do valor de $\frac{N_2}{N_4}$ que aumenta com a concentração de formadores da ferrite (x), e que foram também referidos por outros investigadores [Yoko e de Moon].

O desaparecimento da ressonância $g \sim 4,3$ para $x \geq 15$ %mol (fig. 4.20), pode estar relacionada com a precipitação de cristais magnéticos nas amostras provocando uma alteração no número de coordenação dos iões de ferro e o modo como os iões de Fe^{3+} se encontram dispersos na matriz vítrea. Para esta ressonância ($g \sim 4,3$), ocorre um aumento no valor de ΔH enquanto que N_{rel} (intensidade relativa) vai diminuindo com o aumento de x (tab. 4.10) [Moon].

A intensidade relativa da ressonância $g \sim 2$, atinge o valor máximo para $x = 15$ %mol diminuindo para a concentração seguinte ($x = 20$ %mol), mas aumenta para as concentrações superiores a esta ($x = 25$ e 30 %mol). A largura da banda (ΔH) aumenta atingindo o seu valor máximo para $x = 25$ %mol, diminuindo para $x = 30$ %mol. Este facto pode estar relacionado com a presença de cristais magnéticos na amostra com $x = 30$ %mol.

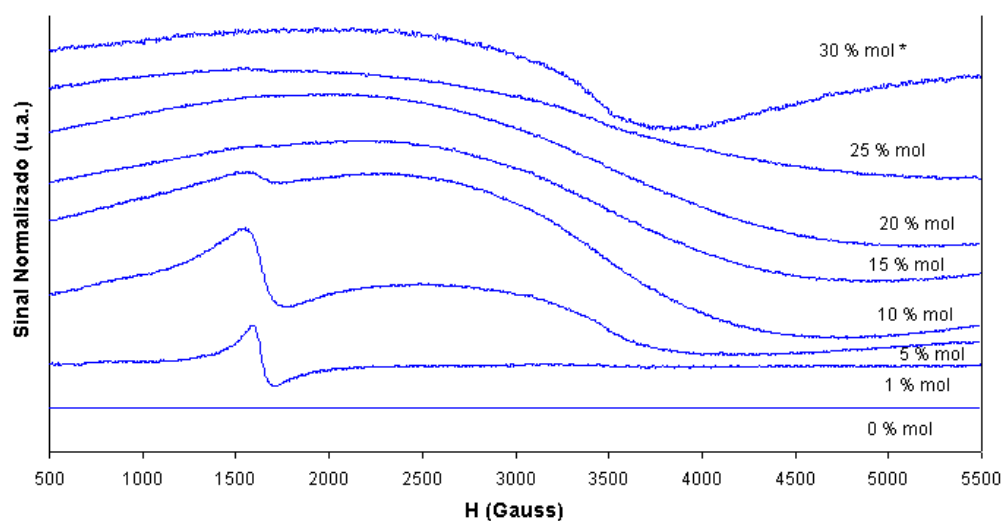


Figura 4.20 – Espectros de EPR das amostras do sistema com bário (* - sinal reduzido 20 vezes).

Tabela 4.10 – Parâmetros obtidos através dos espectros de EPR das amostras do sistema com bário.

x (%mol)	g ~ 2		g ~ 4,3		$\frac{N_2}{N_4}$
	ΔH ($\pm 0,02$ Gauss)	N_{rel}	ΔH ($\pm 0,02$ Gauss)	N_{rel}	
1	209,96	1	112,30	1	0,10
5	1328,13	298,57	195,31	0,82	37,15
10	2270,51	2027,93	209,96	0,13	1569,00
15	2373,05	2773,56			inf
20	2875,98	79,94			inf
25	3476,56	84,45			inf
30	1523,44	342,68			inf

Os resultados obtidos da caracterização estrutural e pelas propriedades magnéticas para a amostra com $x = 30$ %mol são coerentes entre si, pois confirmam a presença de cristais magnéticos. Assim, os tratamentos térmicos para este sistema foram efectuados às amostras com $x \leq 25$ %mol.

4.2.1 Amostras com tratamento térmico

Nos tratamentos térmicos efectuados às temperaturas indicadas pelo ATD (tab. 4.9) ocorreu o amolecimento das amostras, pelo que as temperaturas dos tratamentos térmicos foram inferiores. Na tabela 4.11 apresentam-se as temperaturas utilizadas, entre parêntesis indica-se a diferença entre a temperatura utilizada no tratamento térmico e a determinada através do ATD.

Tabela 4.11 – Temperaturas de cristalização (°C) utilizadas para as amostras do sistema com bário.

x (%mol)	0	1	5	10	15	20	25
T (°C)	620 (-80)	600 (-100)	600 (-35)	590 (-40)	605 650 (-30)	565 660	555 730

O DRX nestas amostras após tratamento térmico (tab. 4.12) indica a presença das fases magnéticas (BaFe_2O_4 e Fe_2O_3) e não magnética (BaB_2O_4 - polimorfa). Estas fases cristalinas são algumas das referidas noutros trabalhos [Bernier, Buessem, Singru, Rezlescu, Soga93 e Gornert]. No entanto, não se detectou a fase magnética da hexaferrite $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$.

Nas amostras com $x \leq 10$ %mol, não se verificou a precipitação de fases cristalinas após os tratamentos térmicos (tab. 4.12), excepto para o vidro base ($x = 0$ %mol). Nestas amostras ($x \leq 10$ %mol) este resultado era de esperar pois para estas concentrações houve uma maior redução na temperatura do tratamento térmico (tab. 4.11).

Para as amostras do sistema de bário após tratamento térmico durante 8h, verificamos que o grau de cristalinidade depende da concentração e da temperatura do tratamento térmico (fig. 4.21). Esta figura permite visualizar o grau de cristalinidade das amostras em função da concentração e temperatura, pelo que as fases não se encontram indexadas.

Tabela 4.12 – Resultados da análise por DRX para as amostras do sistema com bário após os tratamentos térmicos.

x (%mol)	Temperatura (°C)	4 h	4 h H	8 h	8 h H
0	620	BaB ₂ O ₄	-	BaB ₂ O ₄	-
1	600	Amorfa	Amorfa	Amorfa	Amorfa
5	600	Amorfa	Amorfa	Amorfa	Amorfa
10	590	Amorfa	Amorfa	Amorfa	Amorfa
15	605	Fe ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
	650	BaFe ₂ O ₄ BaB ₂ O ₄	BaFe ₂ O ₄ BaB ₂ O ₄	BaFe ₂ O ₄ BaB ₂ O ₄	BaFe ₂ O ₄ BaB ₂ O ₄
20	565	Fe ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
	660	BaFe ₂ O ₄	BaFe ₂ O ₄	BaFe ₂ O ₄	BaFe ₂ O ₄
		Fe ₂ O ₃ BaB ₂ O ₄	Fe ₂ O ₃ BaB ₂ O ₄	Fe ₂ O ₃ BaB ₂ O ₄	Fe ₂ O ₃ BaB ₂ O ₄
25	555	Fe ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
	730	BaFe ₂ O ₄ Fe ₂ O ₃ BaB ₂ O ₄	BaFe ₂ O ₄ Fe ₂ O ₃	BaFe ₂ O ₄ Fe ₂ O ₃ BaB ₂ O ₄	BaFe ₂ O ₄ Fe ₂ O ₃

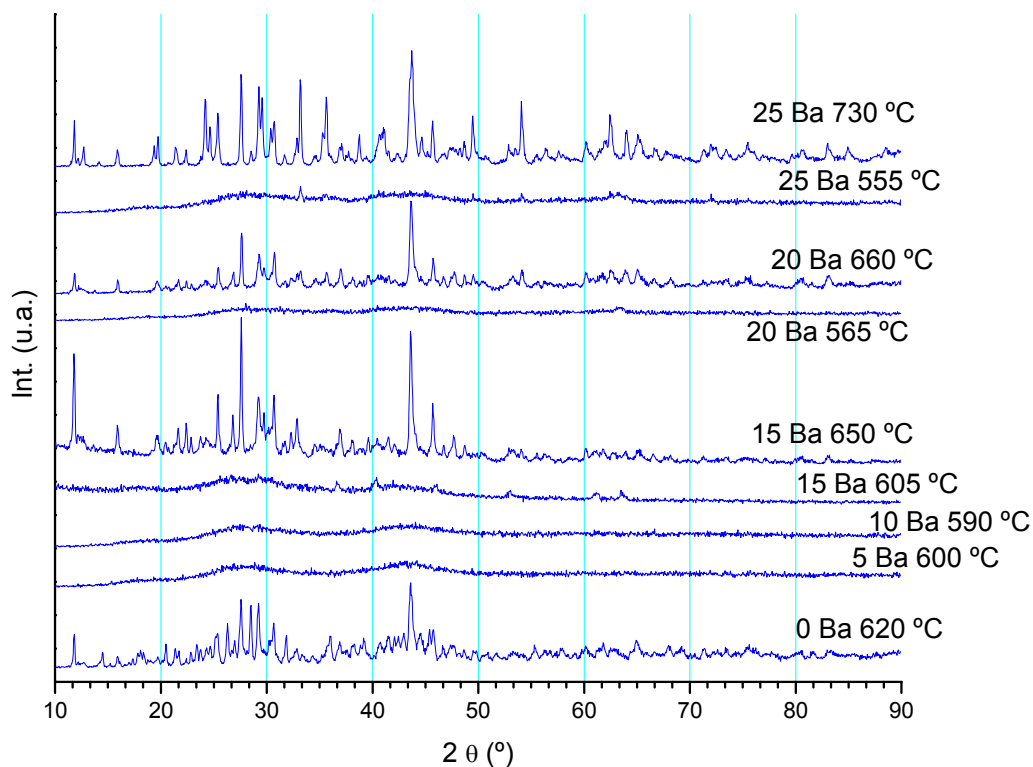


Figura 4.21 – Difratograma de todas as amostras com bário, tratadas durante 8 h.

Nas amostras com concentrações de $x = 15$, 20 e 25 %mol tratadas a temperaturas inferiores (entre os 555 – 605 °C), observou-se uma precipitação incipiente de cristais Fe_2O_3 , verificada através da reduzida intensidade dos picos, independentemente das condições do tratamento térmico (duração e aplicação do campo magnético). Estas amostras apresentam bandas difusas nos difractogramas, indicando uma grande presença de fase vítrea, conforme se observa como exemplo, para a amostra com $x = 15$ %mol na figura 4.22.

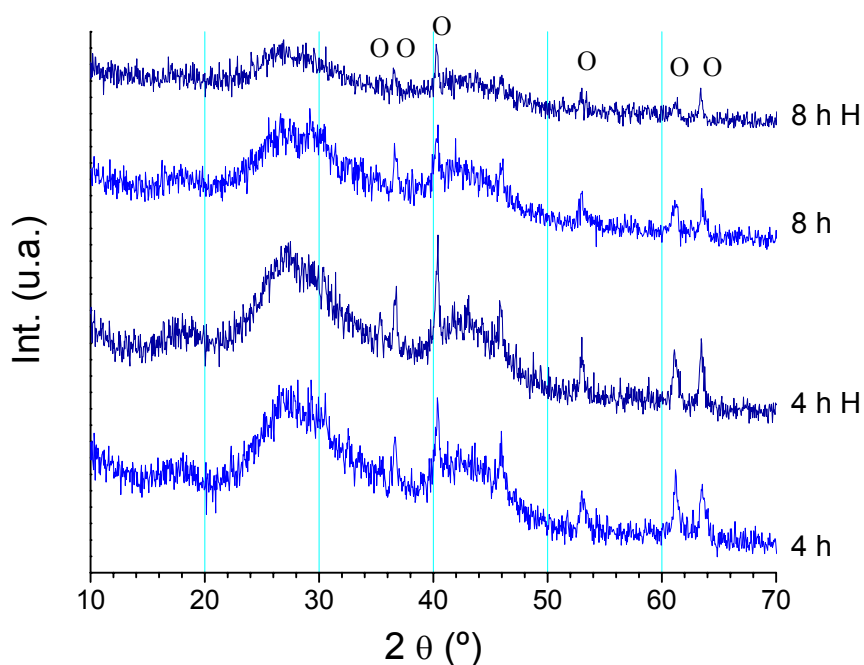


Figura 4.22 – Difractograma da amostra com $x = 15$ %mol do sistema com bário tratada a 605 °C, em que $0 = \text{Fe}_2\text{O}_3$.

No entanto, tal como sucedeu no caso das amostras com $x = 15$ e 20 %mol do sistema com chumbo, os cristais Fe_2O_3 nas amostras com bário para $x = 15$, 20 e 25 %mol tratadas a temperaturas inferiores, são de diferente estrutura. Dado que os picos difractados estão em diferentes posições, mas para $x = 20$ e 25 %mol os cristais Fe_2O_3 são iguais, pois a posição dos picos são idênticas.

O aumento da duração do tratamento térmico provoca, nas amostras com $x = 15, 20$ e 25 %mol, em geral uma diminuição do grau de cristalinidade. Contudo, as amostras quando submetidas a tratamento termo-magnético (4hH) observa-se que a fase magnética apresenta um aumento nas suas intensidades (tab. 4.13), em relação ao tratamento convencional. O aumento do tempo do tratamento termo-magnético (para 8hH) resulta, no geral, numa diminuição das intensidades dos picos da fase magnética.

Tabela 4.13 – Intensidade relativa (eq. 3.2) das fases magnéticas das amostras com bário tratadas termicamente à temperatura inferior.

X (%mol)	Temperatura (°C)	4 h	8 h
15	605	1	0,74
	605 H	1,15	0,49
20	565	1	0,53
	565 H	0,74	0,88
25	555	1	1,07
	555 H	1,15	0,96

A diminuição da intensidade dos picos com o aumento da duração dos tratamentos térmicos com e sem aplicação do campo magnético, pode ser atribuído à viscosidade da matriz vítrea ou, a uma reorganização estrutural que impeça o crescimento e a orientação dos cristais magnéticos com a aplicação do campo magnético.

Nas amostras com $x = 15, 20$ e 25 %mol sujeitas aos tratamentos térmicos com temperaturas mais elevadas (~ 650 °C), verifica-se que estão cristalinas apresentando várias fases cristalinas (exemplo para $x = 20$ %mol na fig. 4.23).

Nos tratamentos térmicos convencionais destas amostras, verifica-se que com o aumento da duração do tratamento térmico, a intensidade dos picos das fases magnéticas e não magnéticas diminui (tab. 4.14). Os tratamentos termo-magnéticos durante 4h não provocam aumento na intensidade dos picos das fases presentes nas amostras (magnéticas e não magnéticas). Mas o aumento da sua duração provoca um aumento na intensidade das fases magnéticas e diminuí as da fase não magnética, em relação ao mesmo tratamento convencional.

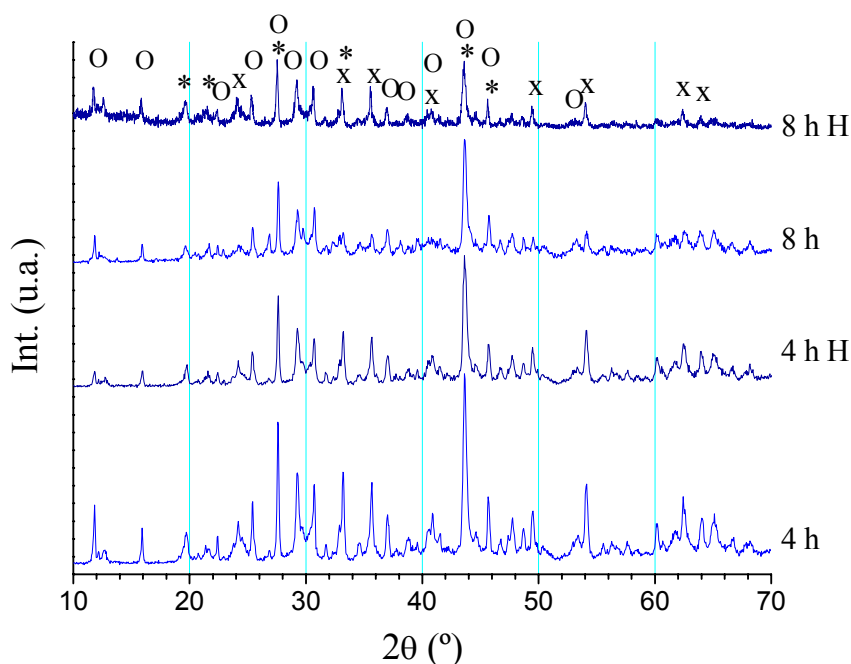


Figura 4.23 – Difractograma da amostra com $x = 20$ %mol do sistema de bário tratada a 660 °C, em que O = BaB_2O_4 ; x = Fe_2O_3 ; * = BaFe_2O_4 .

No entanto para as amostras com $x = 25$ %mol tratadas a 730 °C, apresentam um elevado grau de cristalinidade após os tratamentos térmicos, não se verificando alterações significativas na estrutura cristalina para as diferentes condições do tratamento térmico (duração e aplicação do campo magnético).

Tabela 4.14 – Intensidades relativas (eq. 3.2) das fases magnética e não magnética para as amostras com bário tratadas termicamente à temperatura superior.

x (%mol)	Temperatura (°C)	Magnética		Não magnética	
		4 h	8 h	4 h	8 h
15	650	1	0,55	1	1,34
	650 H	0,50	0,89	0,90	0,75
20	660	1	0,34	1	0,57
	660 H	0,61	0,46	0,64	0,50
25	730	1	0,82	1	0,91
	730 H	0,98	0,79	0,91	0,84

Este facto sugere-nos que a esta temperatura, a estrutura desta amostra ($x = 25$ %mol) já está bastante coesa, que as condições do tratamento térmico não a consegue alterar. Sendo confirmada pelas pequenas variações nos valores da tabela 4.15, em relação às restantes amostras ($x = 15$ e 20 %mol).

A quantidade (intensidade) da fase não magnética presente nestas amostras ($x = 15$, 20 e 25 %mol) é superior à da fase magnética (tab. 4.15), para as diferentes condições do tratamento térmico. No entanto verifica-se um aumento da fase magnética ou uma diminuição da fase não magnética, para maior duração da aplicação do campo magnético durante o tratamento térmico.

Tabela 4.15 – Razão entre a fase magnética e não magnética (eq. 3.3) para as amostras com bário.

x (%mol)	Temperatura (°C)	4 h	8 h
15	650	0,65	0,27
	650 H	0,36	0,77
20	660	0,65	0,38
	660 H	0,61	0,60
25	730	0,84	0,76
	730 H	0,90	0,79

Através dos resultados das medidas da densidade, podemos verificar o aumento da densidade, quando as amostras do sistema de bário são sujeitas a tratamento térmico, relativamente às amostras sem tratamento térmico (tab. 4.16, 4.17 e 4.18), indicando alterações estruturais nas mesmas.

A amostra com $x = 0$ %mol (amostra base) verificamos que a densidade diminui com o tratamento térmico e com o aumento da sua duração, sendo atribuída à cristalização da fase não magnética (BaB_2O_4). No entanto observa-se o mesmo para $x = 1$ %mol, mas na qual não ocorreu precipitação de cristais (tab. 4.16).

Para as amostras com $x = 5$ e 10 %mol, verificamos que com o aumento da duração do tratamento térmico, com e sem aplicação do campo magnético, a densidade diminui indicando alterações da estrutura.

Tabela 4.16 – Densidade para as amostras com $x \leq 10$ %mol do sistema com bário tratadas termicamente.

x (%mol)	Fusão ρ (g / cm ³)	Temperatura (°C)	4 h ρ (g / cm ³)	8 h ρ (g / cm ³)
0	3,562 ± 0,066	620	3,502 ± 0,086	3,458 ± 0,042
1	3,574 ± 0,054	600	3,557 ± 0,057	3,568 ± 0,038
		600 H	3,566 ± 0,079	3,552 ± 0,062
5	3,610 ± 0,067	600	3,690 ± 0,057	3,647 ± 0,052
		600 H	3,706 ± 0,075	3,618 ± 0,048
10	3,630 ± 0,052	590	3,729 ± 0,078	3,503 ± 0,098
		590H	3,687 ± 0,022	3,650 ± 0,082

Nas concentrações $x = 15, 20$ e 25 %mol tratadas à temperatura inferior ($555 - 605$ °C), e quando ocorre o desenvolvimento dos cristais magnéticos, o valor da densidade aumenta comparativamente às restantes condições dos tratamentos térmicos (tab. 4.17). Este resultado pode ser atribuído a uma diferença de densidades entre os cristais precipitados nas amostra, após o tratamento térmico. O aumento da duração dos tratamentos térmicos, convencional e termo-magnético aumenta a densidade, sendo o efeito mais notório para $x = 20$ e 25 %mol com a aplicação do campo magnético.

Tabela 4.17 – Densidade para as amostras cristalizadas para temperaturas inferiores do sistema com bário.

x (%mol)	Fusão ρ (g / cm ³)	Temperatura (°C)	4 h ρ (g / cm ³)	8 h ρ (g / cm ³)
15	3,697 ± 0,080	605	3,896 ± 0,073	3,835 ± 0,070
		605 H	3,799 ± 0,078	3,781 ± 0,034
20	3,784 ± 0,052	565	3,973 ± 0,055	3,864 ± 0,077
		565 H	3,863 ± 0,073	3,882 ± 0,067
25	3,846 ± 0,060	555	3,969 ± 0,041	4,033 ± 0,053
		555 H	4,009 ± 0,065	4,052 ± 0,083

Nos tratamentos térmicos às temperaturas superiores (650 – 730 °C) para estas concentrações ($x = 15, 20$ e 25 %mol), observamos um aumento dos valores da densidade (tab. 4.18) com o aumento da duração do tratamento térmico. A aplicação do campo magnético origina um aumento da densidade relativamente ao tratamento convencional, e o aumento da sua duração provoca uma diminuição da densidade.

Tabela 4.18 – Densidade para as amostras cristalizadas para temperaturas superiores do sistema com bário.

x (%mol)	Fusão ρ (g / cm ³)	Temperatura (°C)	4 h ρ (g / cm ³)	8 h ρ (g / cm ³)
15	3,697 ± 0,080	650	3,868 ± 0,070	3,851 ± 0,055
		650 H	3,880 ± 0,150	3,805 ± 0,075
20	3,784 ± 0,052	660	3,950 ± 0,046	4,234 ± 0,065
		660 H	3,908 ± 0,093	3,899 ± 0,046
25	3,846 ± 0,060	730	3,648 ± 0,064	3,718 ± 0,084
		730 H	3,672 ± 0,058	3,746 ± 0,061

Dos resultados obtidos por DRX e densidade para as amostras tratadas termicamente do sistema com bário, existem algumas discrepâncias que podem ser atribuídas ao facto de que por DRX apenas estamos a ter em linha de conta a fase precipitada e a sua intensidade (quantidade). Enquanto que nas medidas da densidade, além desses factores existem outros tais como a dispersão dos cristais na matriz vítrea, sua forma e volume.

Por microscopia (óptica e MEV) foram observados os cristais presentes nas amostras, de acordo com os da DRX. Através do EED foram confirmados as razões entre os elementos constituintes dos cristais magnéticos, conforme se ilustra na figura 4.25.

De salientar o facto que para os cristais de BaB₂O₄, estão indicados na figura com base na indexação por DRX, dado que através de EED os valores para o elemento boro, não eram confiáveis. Das observações efectuadas às amostras através das técnicas de microscopia utilizadas, não foi observada nenhuma orientação dos cristais.

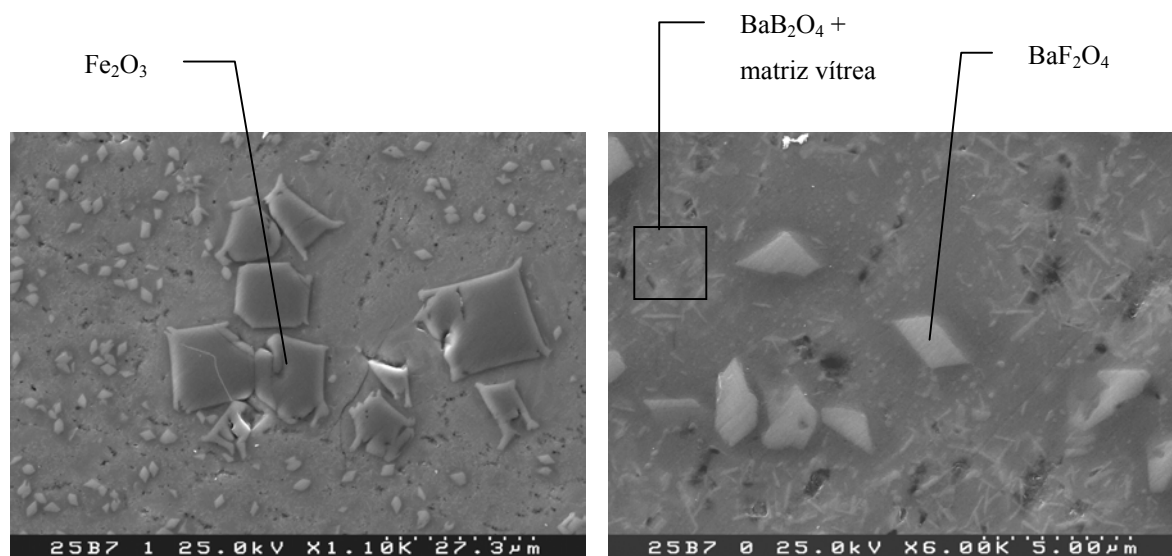


Figura 4.24 – Micrografias obtidas por MEV para a amostra do sistema com bário com $x = 25$ %mol tratada a 730 °C durante 8 h.

Nas medidas de EPR, para a amostra com $x = 0$ %mol do sistema de bário, antes e depois de sujeita aos tratamentos térmicos, verificou-se que não apresentava sinal, como era de esperar, uma vez que não contém elementos magnéticos na sua composição. Dos espectros das amostras com bário observou-se picos de ressonância para $g \sim 2$ e 4,3 devido ao ião Fe^{3+} agregado e isolado, respectivamente (tab. 4.19).

Para as amostras que não cristalizaram ($x \leq 10$ %mol) estas apresentavam as mesmas ressonâncias ($g \sim 2$ e 4,3), que as observadas antes do tratamento térmico. Havendo pequenas diferenças nas larguras e intensidades das ressonâncias (tab. 4.19 e 4.20, respectivamente) entre para as várias condições dos tratamentos térmicos. Este facto sugere-nos que o tratamento provoca alterações estruturais nestas amostras, este comportamento foi também obtido na caracterização estrutural (densidade).

Para a amostra com $x = 5$ %mol observou-se que o tratamento termo-magnético durante 8h (8hH), apresenta um sinal de ressonância diferente das restantes amostras tratadas (fig. 4.25). Essa diferença é observada também na largura (tab. 4.19) e intensidade relativa (tab. 4.20) das ressonâncias, em relação aos restantes tratamentos térmicos desta amostra.

Tabela 4.19 – Valores de ΔH obtidos através dos espectros de EPR das amostras tratadas do sistema com bário.

x (%mol)	Temperatura (°C)	g ~ 2			g ~ 4,3		
		Fusão	4 h	8 h	Fusão	4 h	8 h
1	600	209,96			112,30	117,19	117,19
	600H					112,30	107,42
5	600	1328,13	1484,38	1455,08	195,31	219,73	205,08
	600H		1528,32	126,95		219,73	1567,38
10	590	2270,51	2260,74	2036,13	209,96	166,02	175,78
	590H		2221,68	2104,49		117,19	195,31
15	605	2373,05	786,13	791,02		180,66	180,66
	605 H		864,26	771,48		190,43	209,96
	650						
	650 H					112,30	
20	565	2875,98	483,40	527,34		258,79	
	565 H		517,58	190,43			
	660		1030,27	1054,69			
	660 H		986,33	1538,09			
25	555	3476,56	317,38	312,50			
	555 H		297,85	322,27			
	730		3413,09	3271,48			
	730 H		3515,63	3300,78			

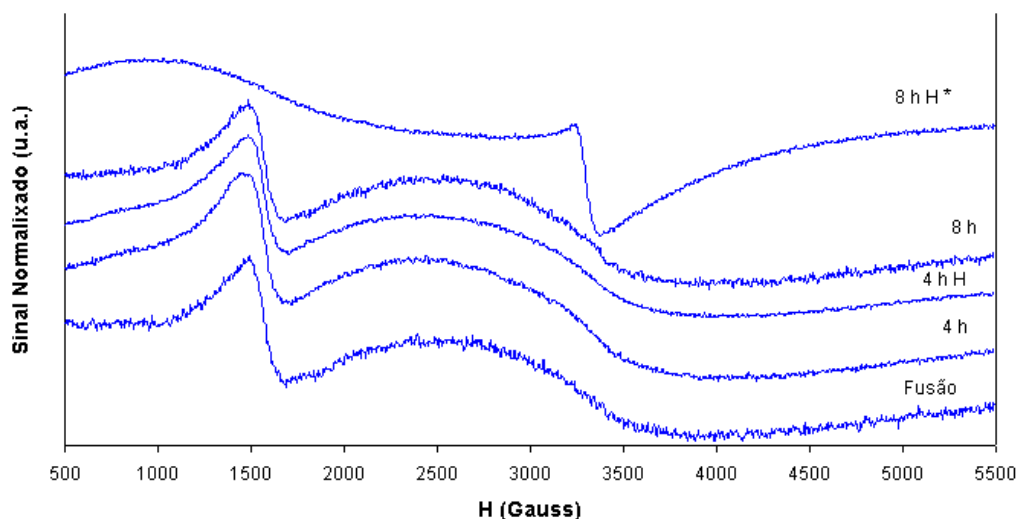


Figura 4.25 – Espectros obtidos por EPR para a amostras com bário para $x = 5$ %mol tratada termicamente a 600 °C.

Tabela 4.20 – Valores das intensidades relativas obtidas através dos espectros de EPR das amostras do sistema com bário amorfas após tratamento térmico.

x (%mol)	Temperatura (°C)	g ~ 2			g ~ 4,3			$\frac{N_2}{N_4}$		
		Fusão	4 h	8 h	Fusão	4 h	8 h	Fusão	4h	8h
1	600				1	0,33	0,33	0,10		
	600H				1	0,31	0,29			
5	600	1	1,46	1,28	1	1,27	1,03	37,15	42,80	45,80
	600H		1,30	14,61	1	1,15	55745,10		41,91	0,01
10	590	1	1,13	0,84	1	0,77	0,83	1569,00	2302,37	1587,89
	590H		1,04	0,95	1	0,35	1,03		4641,42	1443,61

Para as amostras cristalizadas ($x = 15, 20$ e 25 %mol) após o tratamento à temperatura inferior, observamos uma alteração da ressonância relativamente à amostra sem qualquer tratamento térmico. Para as amostras com $x = 20$ e 25 %mol observa-se uma alteração das ressonâncias relativamente às observadas para $x = 15$ %mol (fig. 4.26). Este facto pode ser atribuído à diferença de estrutura entre os cristais Fe_2O_3 , observado para os difractogramas da DRX, entre a amostra com $x = 15$ %mol e as amostras com $x = 20$ e 25 %mol, conduzindo a diferentes ressonâncias conforme se observa entre as figuras 4.26 e 4.27, respectivamente.

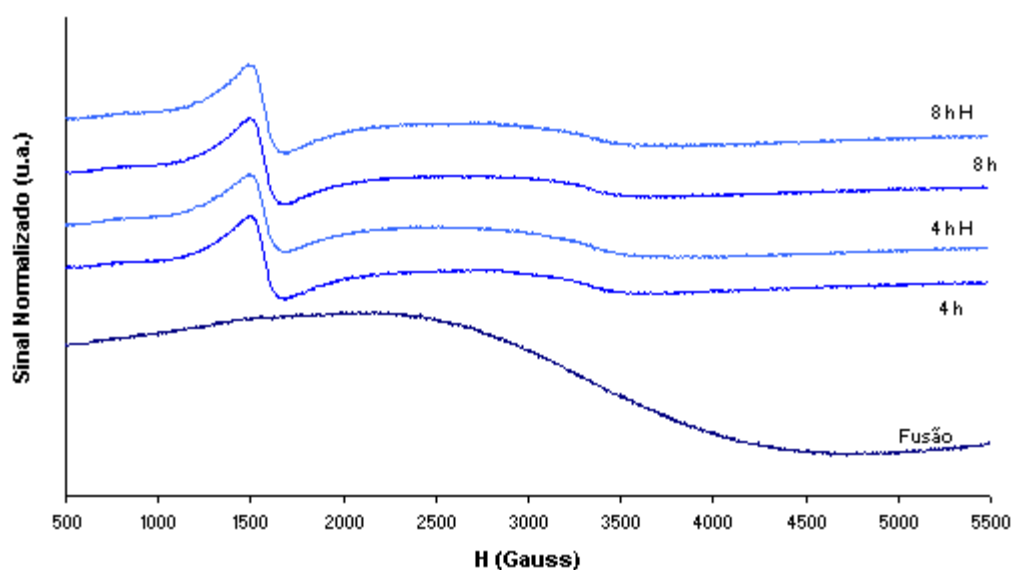


Figura 4.26 – Espectro de EPR para $x = 15$ %mol tratada a 605 °C do sistema com bário.

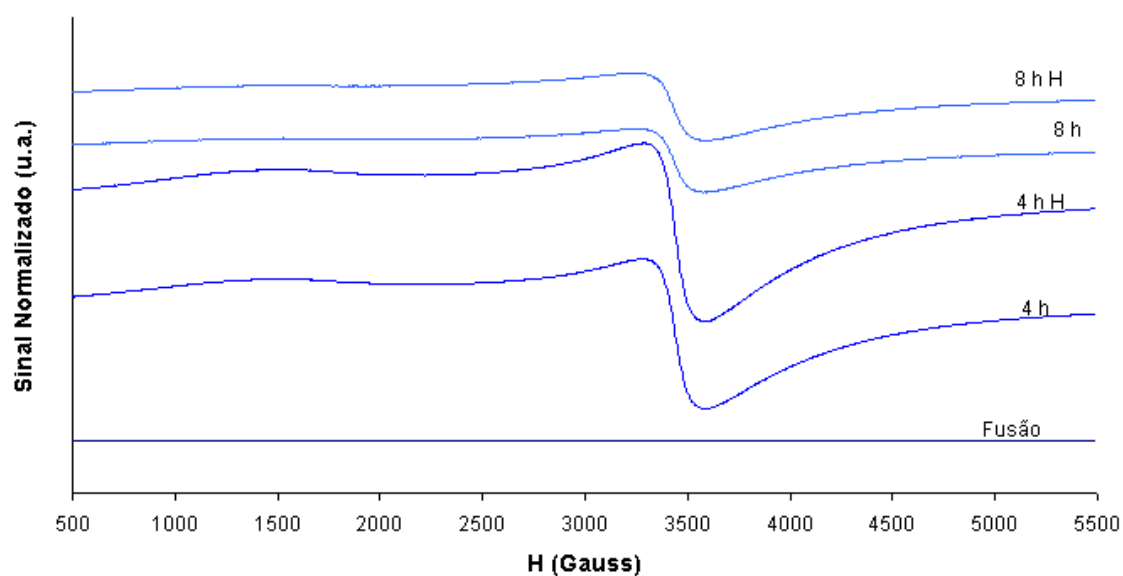


Figura 4.27 – Espectro de EPR para $x = 25$ %mol tratada a 555 °C do sistema com bário.

Para as amostras de maior concentração de formadores de ferrite ($x = 15, 20$ e 25 %) tratadas a temperaturas inferiores, observa-se que para a ressonância de $g \sim 2$ a sua largura é menor do que a de $g \sim 4,3$ (tab. 4.19). Com base nos resultados da caracterização estrutural este facto pode ser atribuído a uma cristalização incipiente de cristais de Fe_2O_3 nestas amostras.

Nas intensidades também se verificam diferenças, enquanto que na ressonância de $g \sim 2$ para $x = 15$ e 20 %mol o tratamento térmico a baixa temperatura (tab. 4.21) provoca uma diminuição da intensidade em, relação à amostra sem tratamento térmico. Para $x = 25$ %mol isso já não se verifica, no entanto o aumento da sua duração diminui a intensidade. O tratamento termo-magnético aumenta a intensidade da ressonância, relativamente ao tratamento convencional, mas também diminui com o aumento da sua duração. Este resultado foi também observado nas intensidades obtidas por DRX, em que a intensidade da fase magnética diminui-a com o aumento da duração dos tratamentos térmicos.

Tabela 4.21 – Valores das intensidades relativas obtidas através dos espectros de EPR das amostras do sistema com bário, cristalizadas a temperaturas inferiores.

x (%mol)	Temperatura (°C)	g ~ 2			g ~ 4,3			$\frac{N_2}{N_4}$		
		Fusão	4 h	8 h	Fusão	4 h	8 h	Fusão	4h	8h
15	605	1	0,02	0,03	1	1,04		5,70	7,66	
	605 H		0,02	0,02		1,04	1,46		4,67	3,73
20	565	1	0,16	0,69	1			5,17		
	565 H		0,23	0,01						
25	555	1	47,13	19,27						
	555 H		49,60	21,89						

Para as amostras com $x = 20$ e 25 %mol tratadas a temperaturas superiores (660 e 730 °C, respectivamente), apresentam uma intensidade mais elevada para $g \sim 2$, relativamente às restantes amostras (tab. 4.21 e 4.22). Apesar de se observar picos de ressonância bastante largos, que se pode dever à presença dos cristais $BaFe_2O_4$ e Fe_2O_3 nestas amostras (fig. 4.28 e tab. 4.22). A causa das bandas largas pode ser atribuída ao elevado momento magnético que estes cristais apresentam e às ligações entre os iões Fe^{3+} , conforme mencionado no trabalho de Soga93.

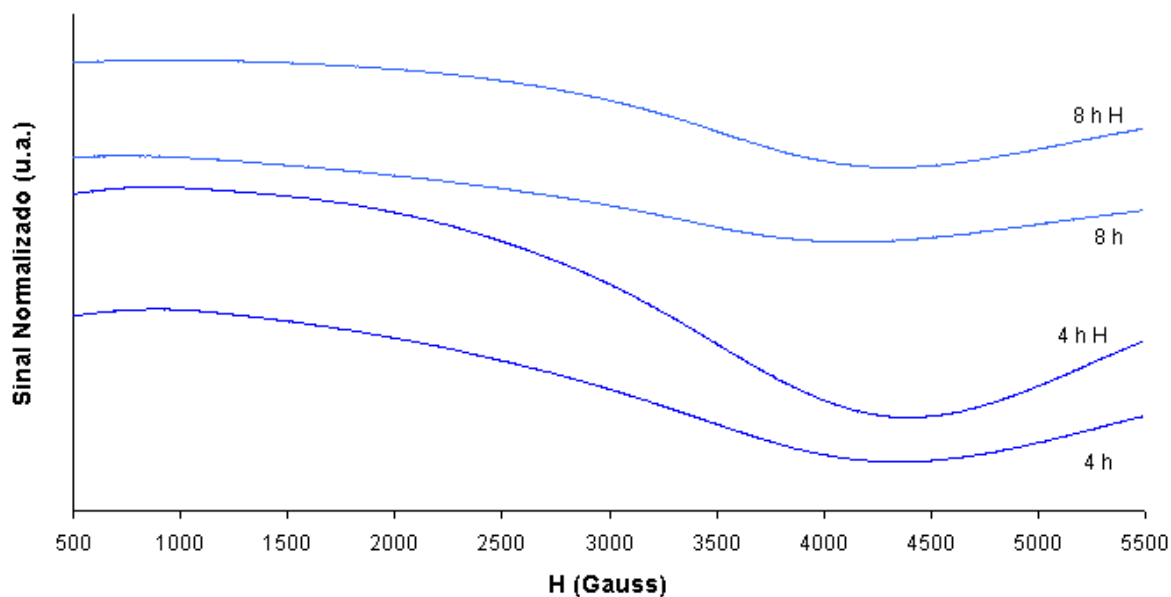


Figura 4.28 – Espectro de EPR para $x = 25$ %mol tratada a 730 °C do sistema com bário.

Tabela 4.22 – Valores das intensidades relativas obtidas através dos espectros de EPR das amostras do sistema com bário cristalizadas nas temperaturas superiores.

x (%mol)	Temperatura (°C)	Fusão	g ~2	
			4 h	8 h
20	660	1	166,99	909,48
	660 H		116,87	2050,98
25	730	1	4741,44	2462,41
	730 H		7598,12	3129,57

Enquanto que para as amostras com $x = 20$ e 25 %mol, foi possível retirar valores de ΔH e da intensidade para as ressonâncias, para a amostra com $x = 15$ %mol isso já não foi possível, pois esta amostra apresentava bandas muito largas, quase da mesma largura do varrimento (~5000 Gauss).

O facto de que para $x = 15$ %mol as amostras tratadas termicamente a alta temperatura não apresentarem ressonâncias, apenas largas bandas (da largura do varrimento), verifica o elevado momento magnético dos cristais BaFe_2O_4 [Soga93]. Em relação às amostras com $x = 20$ e 25 %mol, o efeito conjunto dos dois tipos de cristais magnéticos (Fe_2O_3 e BaFe_2O_4) detectados por DRX e observados por MEV, podem influenciar a largura das ressonâncias.

As variações da intensidade relativa da ressonância de $g \sim 2$, para estas amostras ($x = 20$ e 25 \%mol), estão relacionadas com a precipitação das fases magnéticas. No entanto, observa-se que o tratamento termo-magnético também influencia a intensidade da ressonância relativamente ao tratamento convencional.

Dos resultados obtidos para as amostras do sistema com bário, verifica-se que o tratamento térmico influencia a cristalização das fases magnéticas quando estas são as únicas fases a precipitar nas amostras, como no caso das amostras com $x = 15, 20$ e 25 \%mol tratadas termicamente à temperatura inferior ($555 - 605 \text{ }^{\circ}\text{C}$).

No caso destas amostras ($x = 15, 20$ e 25 \%mol) tratadas termicamente à temperatura superior ($650 - 730 \text{ }^{\circ}\text{C}$), em que ocorreu a precipitação de cristais magnéticos e não magnéticos, o efeito do campo magnético depende das condições do tratamento térmico (temperatura e duração), da composição das amostras e das fases cristalinas precipitadas.

4.3 Resultados do sistema com estrôncio

4.3.1 Amostras após fusão

Do ATD efectuado às amostras do sistema com estrôncio na gama de temperatura analisadas (20 – 1100 °C) observamos a presença de picos endotérmicos e exotérmicos, não sendo observado transições vítreas (fig. 4.29).

Os registos de ATD das amostras com $x = 0, 1$ e 5 %mol, indicam a presença de dois picos endotérmicos, enquanto que para $x = 10$ e 15 %mol se distinguem de três picos endotérmicos. Estes resultados indicam que as fases cristalinas a precipitar nas amostras, apresentam diferentes temperaturas de fusão.

As restantes amostras ($x = 20, 25$ e 30 %mol) apresentam apenas um pico endotérmico. Neste sistema a temperatura de fusão diminui com a adição de formadores da ferrite (fig. 4.29 e 4.30), acentuando-se para as maiores concentrações de x ($\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$).

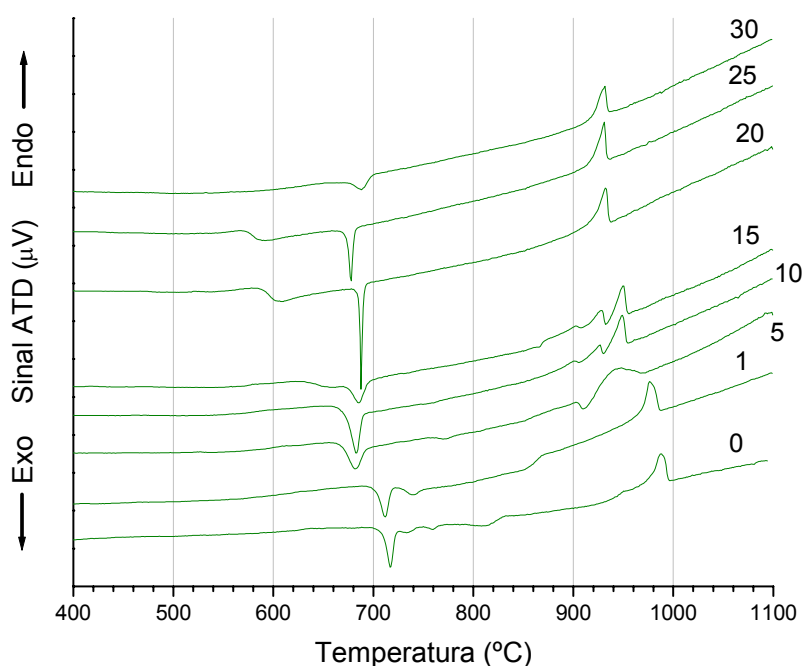


Figura 4.29 – ATD do sistema $(100-x) [\text{SrO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3] x [\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3]$ (%mol – valor de x no lado esquerdo do gráfico).

O conjunto das amostras de $x = 5, 10$ e 15 %mol, apresentam uma temperatura de fusão mais elevada, com valores muito próximos ($\cong 950$ °C), enquanto que para as amostras com $x = 20, 25$ e 30 %mol a temperatura fusão é ligeiramente inferior ($\cong 930$ °C).

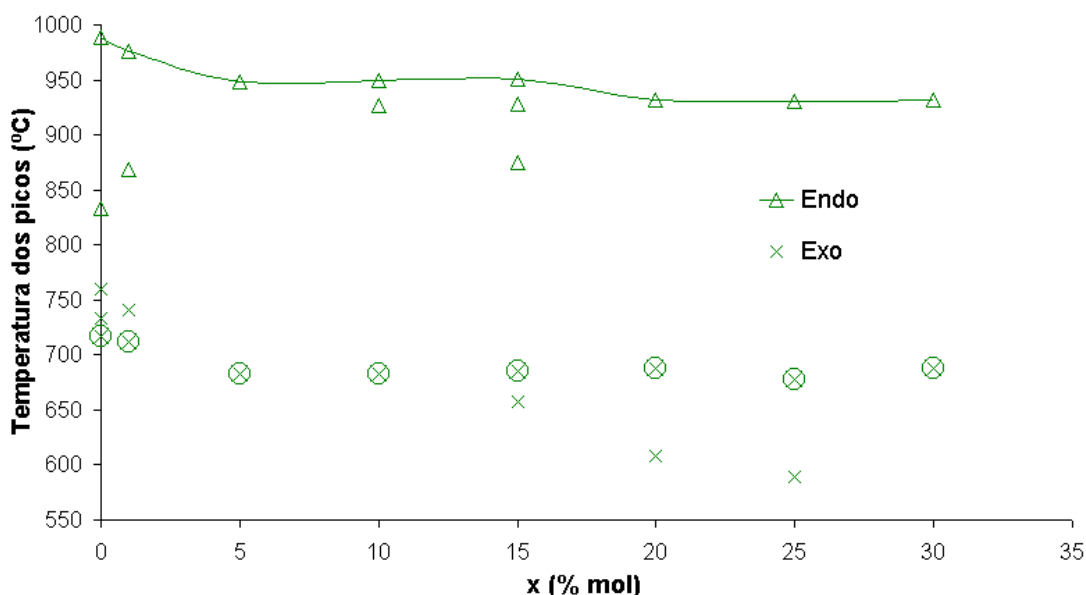


Figura 4.30 – Resultados do ATD para o sistema com estrôncio picos de; \times - exotérmico; \otimes - exotérmico de maior intensidade; Δ - endotérmico.

As temperaturas de cristalização para as amostras deste sistema situam-se entre os 550 e 800 °C. De acordo com os resultados descritos nos trabalhos de Kanamaru, Shuben, Liu, Singru. Nesta gama de temperaturas os picos de cristalização observados podem ser atribuídos à precipitação das fases de borato de estrôncio, hematites e ferrites de estrôncio.

A amostra base ($x = 0$ %mol) apresenta três picos exotérmicos, indicando a cristalização de diferentes fases cristalinas compostas por óxido de boro e estrôncio. As amostras com $x = 5, 10$ e 30 %mol apresentam apenas um pico de cristalização (exotérmico). Para as restantes amostras ($x = 1, 15, 20$ e 25 %mol) apresentam dois picos, indicando a cristalização de duas fases. Nestas amostras, a temperatura do primeiro pico de cristalização desloca-se para menores temperaturas com o aumento da concentração de formadores da ferrite.

Os picos de cristalização das temperaturas mais elevadas são os mais intensos, excepto para as amostras com 0 e 1 %mol.

Através do método de determinação da temperatura descrito neste trabalho (fig. 3.3), obtivemos as temperaturas dos tratamentos térmicos para cristalizar as amostras (tab. 4.23).

Tabela 4.23 – Temperaturas de cristalização para as amostras do sistema com estrôncio.

x (%mol)	0	1	5	10	15	20	25	30
T_c (°C)	710 730 750	700 725	665	670	630 675	590 685	570 675	675

No DRX efectuado às amostras do sistema de estrôncio detectou-se a precipitação de cristais Fe_2O_3 só para a amostra com $x = 30$ %mol (fig. 4.31). Enquanto que para $x = 25$ %mol os picos observados podem ser atribuídos, a uma precipitação incipiente de cristais Fe_2O_3 ou a ruído. Assim os resultados do DRX não são conclusivos em relação à precipitação ou não de cristais na amostra com $x = 25$ %mol do sistema de estrôncio.

A cristalização da amostra com $x = 30$ %mol, verificada nos difractogramas, pode justificar a presença de apenas um pico exotérmico na análise de ATD para esta concentração.

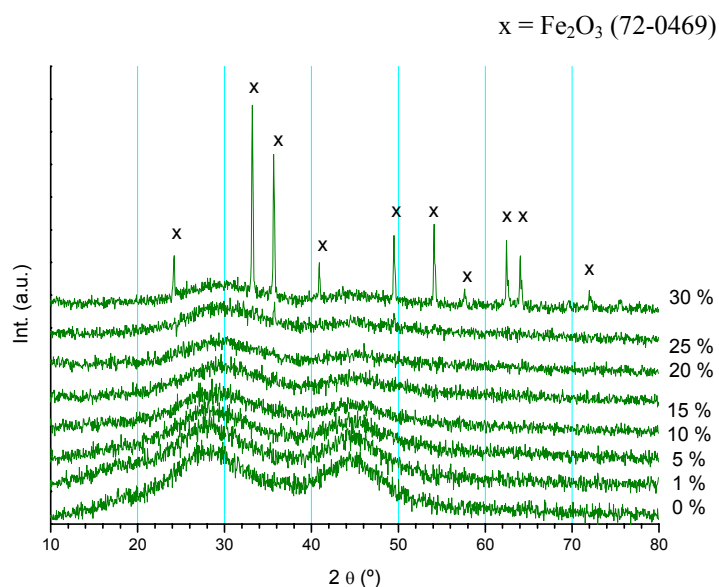


Figura 4.31 – Difractograma das amostras do sistema de estrôncio, em função da %mol de $[SrO.6Fe_2O_3]$.

Dos resultados da densidade para as amostras com $x = 25$ e 30 %mol verificamos uma estabilização no valor da densidade, mas com valor superior em relação às restantes (fig. 4.32). Este resultado pode indicar a precipitação de cristais Fe_2O_3 nestas amostras, de acordo com os resultados de DRX para a amostra com $x = 30$ %mol. Os valores da densidade aumentam com a concentração de formadores da ferrite.

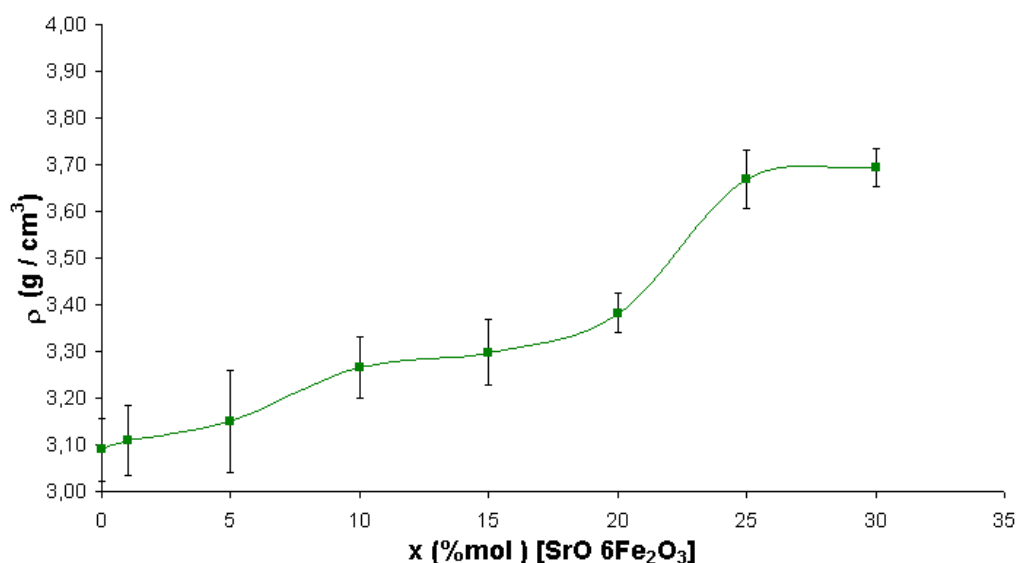


Figura 4.32 – Medição da densidade para as amostras do sistema com estrôncio.

Das observações efectuadas através das técnicas de microscopia (MO e MEV) verificámos, para $x = 25$ e 30 %mol a presença de cristais nestas amostras, embora para a de menor concentração ($x = 25$ %mol) os cristais fossem em menor número. Assim, dos resultados das técnicas de caracterização estrutural utilizadas, podemos afirmar que precipitaram cristais Fe_2O_3 , nas amostras com $x = 25$ e 30 %mol.

Para as amostras do sistema de estrôncio, nas medidas da χ_{ac} (fig. 4.33 e 4.34), verifica-se um comportamento antiferromagnético ($T_C < 0$ K). De salientar mais uma vez a impossibilidade de efectuar as medições por χ_{ac} , às amostras com $x = 0, 1$ e 5 %mol do sistema com estrôncio, pelas razões já anteriormente referidas, pelo não são apresentados os valores para estas concentrações.

Os parâmetros magnéticos calculados através das medições da χ_{ac} (fig. 4.34), para as amostras do sistema com estrôncio sem tratamento térmico, verificamos que T_C vai diminuindo com a concentração de x atingindo o valor mínimo (~ -500 K) para $x = 30$ %mol. O valor de μ_{eff} vai diminuindo com a concentração de formadores da ferrite, mas obtêm-se o valor máximo ($\sim 12,5 \mu_B$) para $x = 30$ %mol, o que pode ser atribuído à precipitação de cristais Fe_2O_3 para esta concentração.

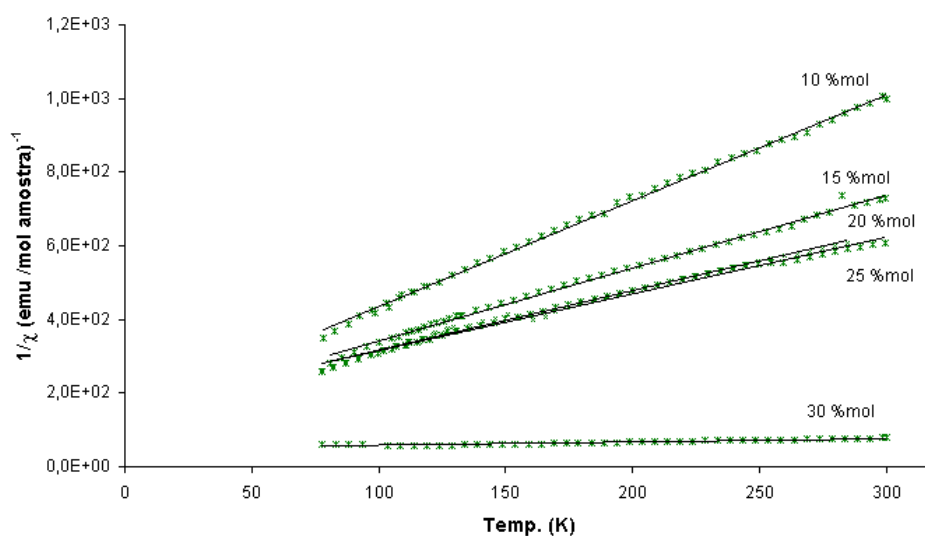


Figura 4.33 - Medição da χ_{ac} para as várias concentrações de x das amostras do sistema com estrôncio.

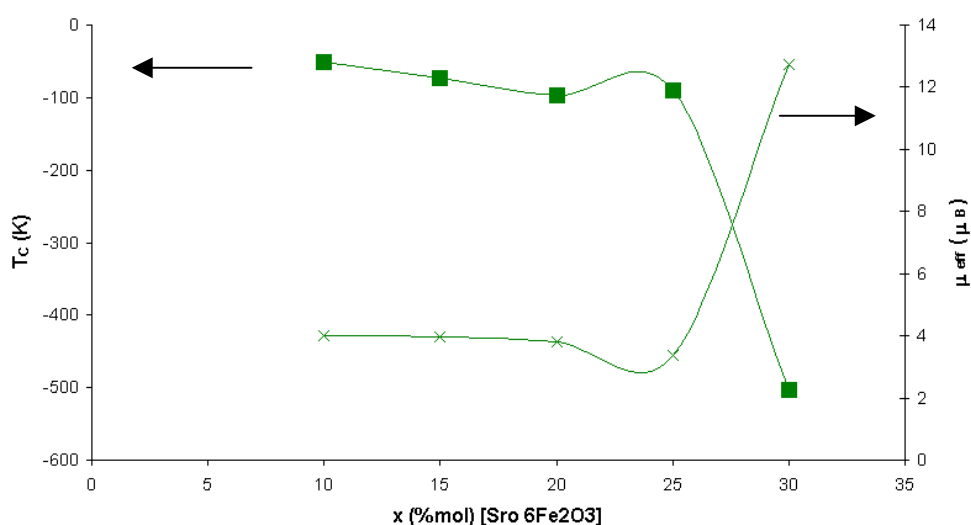


Figura 4.34 – Grandezas magnéticas obtidas por χ_{ac} para o sistema com estrôncio.

Nas medidas de χ_{ac} para $x = 25$ %mol não se observa nenhuma alteração do comportamento em relação às restantes concentrações, o que pode ser atribuído à pequena quantidade de cristais presentes nesta amostra. Pois nos resultados da DRX não era perceptível a presença de cristais na amostra, e só o foi através da medição da densidade e nas observações por microscopia.

Das medições efectuadas por EPR para as amostras do sistema de estrôncio observamos ressonâncias para $g \sim 2$ e $4,3$ (fig. 4.35 e tab. 4.24). Para a amostra com $x = 0$ %mol não se detectou sinal, o que também se verificou nos outros sistemas em estudo (chumbo e bário).

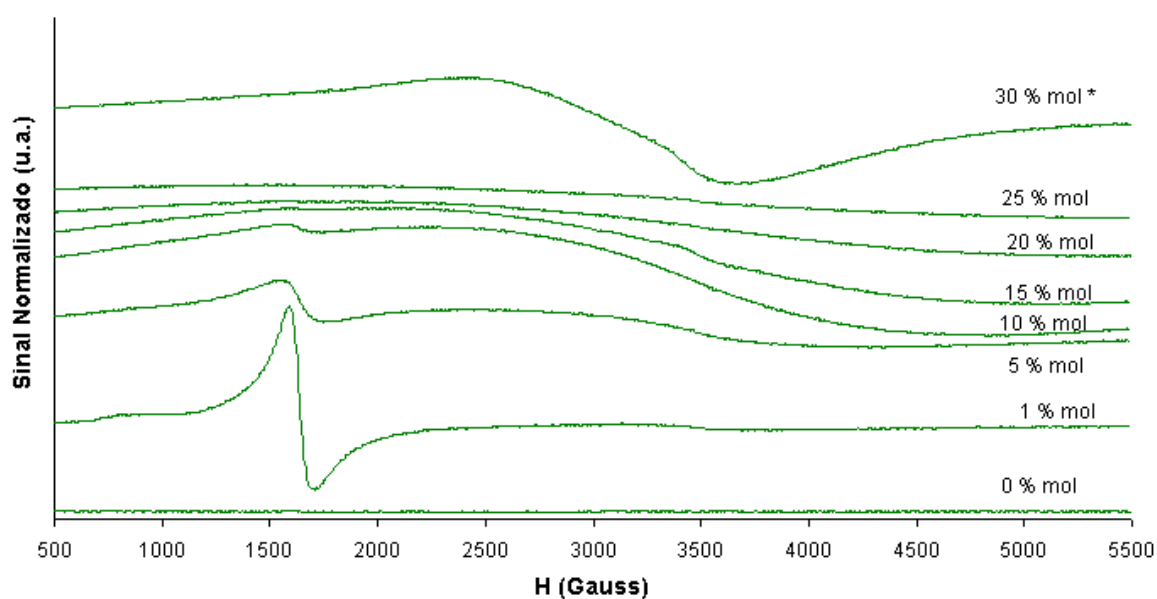


Figura 4.35– Espectros de EPR das amostras do sistema com estrôncio(* sinal reduzido 600 vezes).

Para a ressonância de $g \sim 4,3$ a sua intensidade vai diminuindo com o aumento de x , desaparecendo para $x \geq 15$ %mol. Enquanto que para a ressonância de $g \sim 2$, o ΔH e a intensidade vão aumentando com x , atingindo o valor máximo de ΔH para $x = 20$ %mol, e N_{re} para $x = 30$ %mol.

Estes resultados indicam uma alteração estrutural para a concentração $x = 30$ %mol, estando em acordo com os resultados anteriormente obtidos. No entanto para $x = 25$ %mol não foi possível retirar os parâmetros, pois esta amostra apresenta uma banda bastante larga (na ordem da largura do varrimento), em relação às restantes amostras (fig. 4.35).

Tabela 4.24 – Parâmetros obtidos através dos espectros de EPR das amostras do sistema com estrôncio.

x (%mol)	g ~ 2		g ~ 4,3		$\frac{N_2}{N_4}$
	ΔH ($\pm 0,02$ Gauss)	N_{rel}	ΔH ($\pm 0,02$ Gauss)	N_{rel}	
1			117,19	1	0,00
5	1733,40	1	200,20	0,66	68,89
10	2348,63	5,18	185,55	0,12	1991,21
15	2661,13	5,80			inf
20	3505,86	5,88			inf
30	1064,45	608,8			inf

Os resultados de EPR e χ_{AC} para as amostras deste sistema, sem qualquer tratamento térmico, são coincidentes entre si confirmando os resultados da caracterização estrutural anteriormente obtidos para as amostras com $x = 30$ %mol.

Com base nos resultados obtidos podemos afirmar que nas amostras com $x = 25$ e 30 %mol detectou-se a precipitação de cristais magnéticos, pelo que estas amostras não serão submetidas aos tratamentos térmicos. Assim, os tratamentos térmicos serão efectuados às amostras com $x \leq 20$ %mol, para as temperaturas da tabela 4.23.

4.3.2 Amostras com tratamento térmico

O tratamento térmico às temperaturas indicadas pelo ATD neste sistema deu origem ao amolecimento de algumas amostras, pelo que a temperatura desses tratamentos térmicos tiveram que ser reduzidas (tab. 4.25). No entanto para algumas amostras elas não amoleceram, pelo que não foi necessário reduzir a temperatura do tratamento térmico.

Após tratamento térmico todas as amostras cristalizaram verificando-se a presença da fase magnética (Fe_2O_3) e também a não magnética ($SrBO$ – tab. 4.26), estas fases foram também descritas em trabalhos de outros autores [Kanamaru, Shuben, Singru]. No entanto não foi detectada a fase magnética $SrFe_{12}O_{19}$.

Tabela 4.25 – Temperaturas de tratamento térmico (°C) utilizadas para as amostras do sistema com estrôncio.

x (%mol)	0	1	5	10	15	20
T (°C)	710	700	665	655 (-15)	630 675	590 670 (-15)

Tabela 4.26 – Resultados da análise por DRX para as amostras do sistema com estrôncio.

x (%mol)	Temperatura (°C)	4 h	4 h H	8 h	8 h H
0	710	SrBO	-	SrBO	-
1	700	SrBO	SrBO	SrBO	SrBO
5	665	SrBO	SrBO Fe ₂ O ₃	SrBO	SrBO Fe ₂ O ₃
10	655	SrBO	SrBO Fe ₂ O ₃	SrBO	SrBO Fe ₂ O ₃
15	630	SrBO Fe ₂ O ₃	SrBO Fe ₂ O ₃	SrBO Fe ₂ O ₃	SrBO Fe ₂ O ₃
	675	SrBO Fe ₂ O ₃	SrBO Fe ₂ O ₃	SrBO Fe ₂ O ₃	SrBO Fe ₂ O ₃
20	590	Fe ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
	670	SrBO Fe ₂ O ₃	SrBO Fe ₂ O ₃	SrBO Fe ₂ O ₃	SrBO Fe ₂ O ₃

De salientar o facto de que, para a fase não magnética (SrBO), devido à complexidade dos difractogramas obtidos para esta fase (fig. 4.36), não foi possível indexar de forma a obter a proporção entre os elementos presentes nestes cristais. Devido à base cristalográfica consultada apresentar um reduzido número de fases borato de estrôncio.

Este problema podia ser resolvido através da técnica de EED, mas devido ao peso atómico do boro, ser menor que o carbono, os resultados obtidos não são fiáveis. Em relação aos cristais de borato de estrôncio apenas podemos indicar os elementos que os compõem. De acordo apenas com a posição dos picos obtidos e com as das fases indexadas na base cristalográfica, podemos supor que se trata dos cristais SrB₂O₄ ou SrB₄O₇. Assim sendo estes cristais são designados neste trabalho como SrBO.

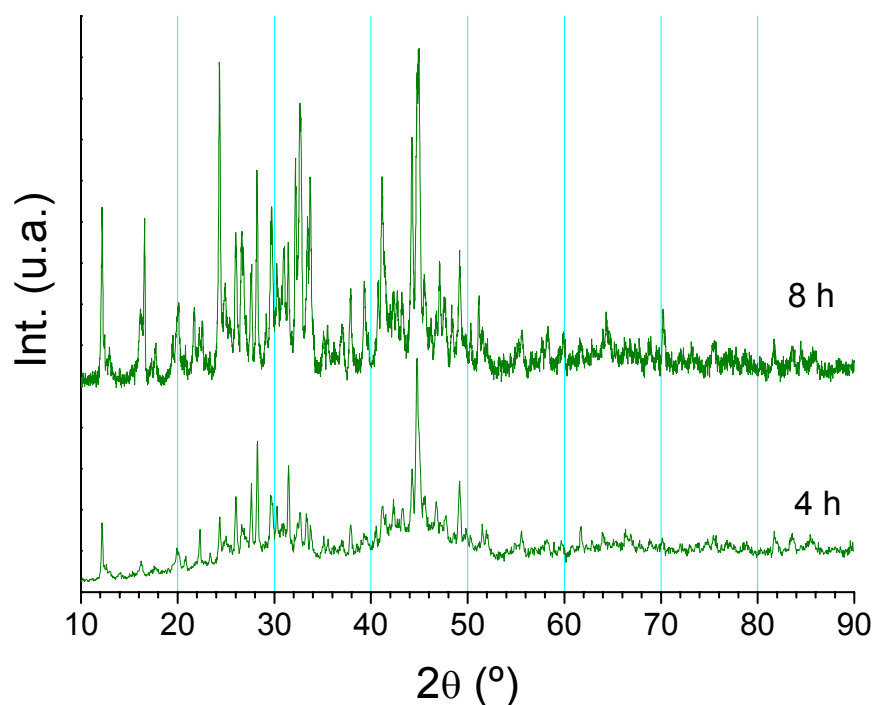


Figura 4.36 – Difractograma da amostra base ($x = 0$ %mol) do sistema com estrôncio tratada a 710 °C.

Para estes cristais observamos que o aumento do tempo do tratamento, provoca uma alteração estrutural, apesar dos picos serem os mesmo, ocorreram alterações nas suas intensidades, o que nos leva a colocar a hipótese da formação de cristais com diferentes parâmetros de rede (polimorfos – fig. 4.36).

Nas restantes amostras deste sistema a identificação dos picos, atribuídos aos cristais não magnéticos foi efectuada tendo em conta a posição e intensidade dos mesmos em relação à amostra base ($x = 0$ %mol). Como exemplo, apresentamos o difractograma da amostra com $x = 20$ %mol do sistema com estrôncio (fig. 4.37), tratada a 670 °C para as várias condições do tratamento térmico.

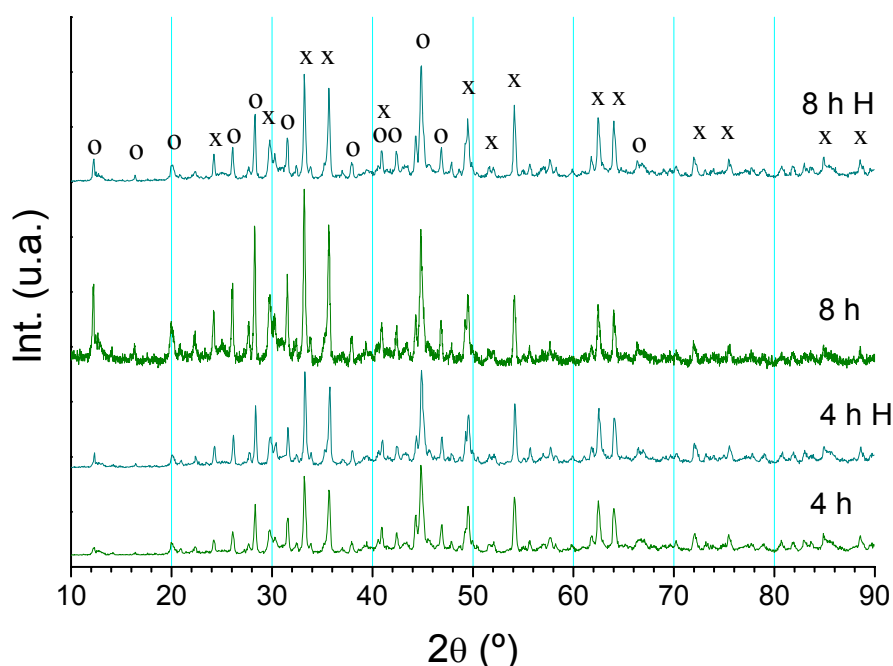


Figura 4.37 – Difractograma da amostra com $x = 20$ %mol do sistema com estrôncio tratada a 670 °C, em que $x = \text{Fe}_2\text{O}_3$ e $O = \text{SrBO}$.

Na tabela 4.27 estão apresentados os resultados da DRX às amostras deste sistema. Para a adição de $x = 1$ %mol não se detectou a cristalização de fases magnéticas, indicando que a concentração ou a temperatura não foi suficiente para provocar a precipitação dessa fase. A aplicação do campo magnético revelou melhorias no desenvolvimento dos cristais não magnéticos (através das intensidades dos picos), o mesmo sucedeu com o aumento do tempo deste tratamento (tab. 4.27).

Para as amostras com $x = 5$ e 10 %mol, o tratamento termo-magnético provoca a precipitação de cristais magnéticos (Fe_2O_3) o que não acontece no tratamento convencional, assim o tratamento termo-magnético para estas concentrações, favorece a precipitação de cristais magnéticos.

Nas restantes amostras, o aumento da duração do tratamento térmico, provoca uma melhoria na cristalização das amostras. Com a aplicação do campo magnético durante o tratamento térmico as amostras apresentam uma melhoria na cristalização. A precipitação da fase magnética, para algumas amostras, é favorecida comparativamente ao tratamento convencional (tab. 4.28). Em alguns casos a fase não magnética também aumenta a sua intensidade.

Tabela 4.27 – Intensidade relativa (eq. 3.2) para as fases magnética e não magnética das amostras tratadas termicamente do sistema com estrôncio.

x (%mol)	Temperatura (°C)	Magnética		Não magnética	
		4 h	8 h	4 h	8 h
0	710			1	1,58
	710 H			-	-
1	700			1	0,81
	700 H			1,22	1,20
5	665	1	-	1	2,64
	665 H	2,30	2,44	3,95	3,50
10	655	1	-	1	2,64
	655 H	2,31	2,96	3,15	2,83
15	630	1	2,36	1	1,80
	630 H	1,46	1,70	1,62	1,82
	675	1	1,74	1	1,84
	675 H	1,03	1,10	1,26	1,39
20	590	1	0,47		
	590H	0,94	1,07		
	670	1	2,39	1	4,98
	670 H	1,20	1,35	1,07	1,28

Com o aumento do tempo do tratamento termo-magnético verificamos que a intensidade dos picos aumenta, para ambas as fases em relação ao tratamento convencional, para as maiores concentrações de x (tab. 4.27). Isto indica que a aplicação do campo magnético influencia o desenvolvimento de ambas as fases, mas esta influência depende da composição da amostra.

Este facto pode ser atribuído à competição entre o crescimento da fase magnética e não magnética, ou seja, a aplicação do campo magnético faz com que os cristais magnéticos tentem alinhar-se com o campo, mas em contra partida os cristais não magnéticos (SrBO) podem estar a crescer, impedindo o crescimento e orientação dos cristais magnéticos.

Tabela 4.28 – Relação de intensidades (eq. 3.3) entre as fases magnética e não magnética das amostras cristalizadas do sistema com estrôncio.

x (%mol)	Temperatura (°C)	4 h	8 h
5	665	0,34	-
	665 H	0,20	0,24
10	655	0,41	-
	655 H	0,30	0,43
15	630	0,73	0,96
	630 H	0,66	0,68
	675	0,93	0,88
	675 H	0,77	0,74
20	670	0,88	0,42
	670 H	0,99	0,93

Para a amostra com 15 %mol e sujeita a duas temperaturas do tratamento térmico, as fases cristalinas precipitadas em ambas as temperaturas (630 e 670 °C) eram as mesmas, mas à temperatura superior (670 °C) as fases cristalinas estão mais desenvolvidas, ou seja, a amostra era mais cristalina. O comportamento da amostra com $x = 20$ %mol tratada termicamente à temperatura inferior (590 °C), em que apenas ocorreu a precipitação muito incipiente de cristais Fe_2O_3 (tab. 4.29). Com o aumento da temperatura do tratamento (670 °C), observamos que a intensidade desta fase (Fe_2O_3) aumenta e precipita a fase não magnética, relativamente à temperatura inferior.

Tabela 4.29 – Intensidades da fase magnética (DRX - eq. 3.3) para a amostra tratada termicamente com $x = 20$ [$\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$] %mol do sistema com estrôncio.

Temperatura (°C)	4 h	8 h
590	1,00	0,47
590 H	0,94	1,07
670	6,23	14,91
670 H	7,50	8,42

Das medidas da densidade para este sistema (tabela 4.30) verificamos que, para a amostra base do sistema ($x = 0$ %mol), a densidade aumenta com o tratamento térmico e sua duração.

Com base nos resultados da DRX, podemos sugerir que a cristalização da fase não magnética (SrBO) provoca um aumento da densidade da amostra. Este facto é confirmado pela amostra com $x = 1$ %mol, na qual só ocorreu precipitação da fase não magnética. No entanto, a aplicação do campo magnético no tratamento térmico nesta amostra diminui a densidade, mas aumenta com a duração deste tratamento.

Tabela 4.30 – Densidade para as amostras do sistema de estrôncio.

x (%mol)	Fusão ρ (g / cm ³)	Temperatura (°C)	4 h ρ (g / cm ³)	8 h ρ (g / cm ³)
0	3,090 ± 0,067	710	3,102 ± 0,030	3,169 ± 0,055
1	3,109 ± 0,074	700	3,124 ± 0,072	3,160 ± 0,048
		700 H	3,075 ± 0,023	3,081 ± 0,050
5	3,151 ± 0,109	665	3,226 ± 0,085	3,213 ± 0,075
		665 H	3,173 ± 0,064	3,212 ± 0,061
10	3,265 ± 0,065	655	3,300 ± 0,067	3,249 ± 0,094
		655 H	3,260 ± 0,084	3,181 ± 0,072
15	3,298 ± 0,070	630	3,411 ± 0,016	3,383 ± 0,060
		630 H	3,498 ± 0,031	3,517 ± 0,051
		675	3,486 ± 0,075	3,474 ± 0,070
		675 H	3,368 ± 0,069	3,323 ± 0,053
20	3,383 ± 0,042	590	3,483 ± 0,065	3,549 ± 0,072
		590 H	3,595 ± 0,088	3,539 ± 0,067
		670	3,494 ± 0,093	3,510 ± 0,068
		670 H	3,518 ± 0,078	3,449 ± 0,081

O valor da densidade das amostras tratadas termicamente é sempre maior relativamente às amostras sem tratamento térmico. O aumento da duração do tratamento em geral, provoca o aumento da densidade. A aplicação do campo magnético durante o tratamento térmico de 4 h para as amostras com $x \leq 10$ %mol, resulta numa diminuição da densidade nas amostras.

Para as restantes amostras ($x = 15$ e 20 %mol), este tratamento (4hH) provoca o aumento da densidade em relação aos tratamentos a 4h. Para o tratamento termo-magnético a 8h, observamos uma diminuição no valor da densidade, em comparação com ao mesmo tratamento convencional, estes resultados estão relacionados com aumento de precipitação dos cristais magnéticos detectados por DRX.

Da observação através de microscopia óptica (MO) e electrónica de varrimento (MEV), verificou-se que os cristais magnéticos (Fe_2O_3) precipitavam na forma de dendrites, apresentando diversos tamanhos, na mesma amostra. Verificou-se também a presença de cristais SrBO , através da diferença de tonalidades na amostra, conforme se observa como exemplo na figura 4.38. Das técnicas de microscopia não se conseguiu observar a orientação dos cristais.

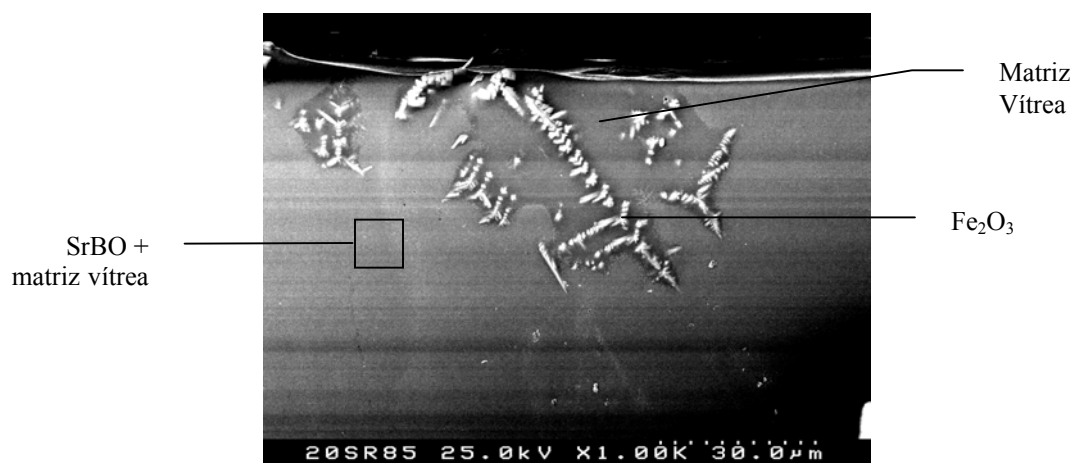


Figura 4.38 – Micografia da amostra $x = 20$ %mol tratada a 670 °C durante 8h do sistema com estrôncio.

Dos espectros obtidos por EPR para as amostras do sistema após tratamento térmico apresentam ressonâncias de absorção para $g \sim 2$ e $4,3$.

As ressonâncias para $g \sim 2$ são observadas em todas as amostras tratadas termicamente, enquanto que a de $g \sim 4,3$ só se observa para as amostras com $x \leq 10$ %mol e $x = 20$ %mol tratada termicamente à temperatura inferior (590 °C). O resultado de $g \sim 2$ é atribuído à presença de cristais magnéticos para as amostras com $x \geq 5$ %mol, o de $g \sim 4,3$ é devido a iões Fe^{3+} isolados na matriz vítrea. A presença dos cristais magnéticos aumenta com a concentração, sendo acompanhado pelo desaparecimento dos iões isolados ($g \sim 4,3$ – fig. 4.39).

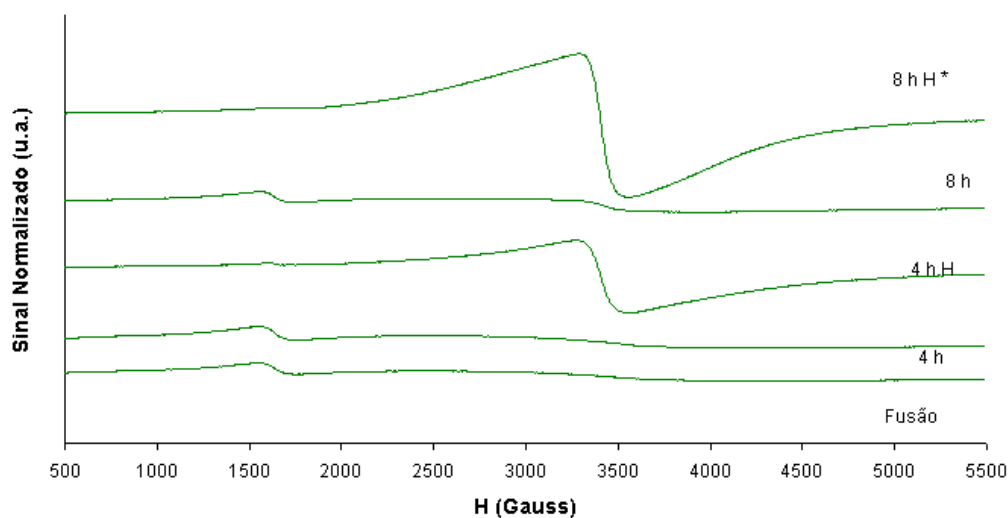


Figura 4.39 – Espectro de EPR para $x = 5$ %mol tratada a 665 °C do sistema com estrôncio (* - sinal reduzido 10 vezes).

No entanto para as amostras com $x \geq 10$ %mol, verificamos que as ressonâncias de $g \sim 2$ apresentam uma banda larga, o que pode ser atribuído à presença de cristais magnéticos de elevado momento magnético, como se observa nos espectros da amostra com $x = 15$ %mol tratada a 675 °C (fig. 4.40).

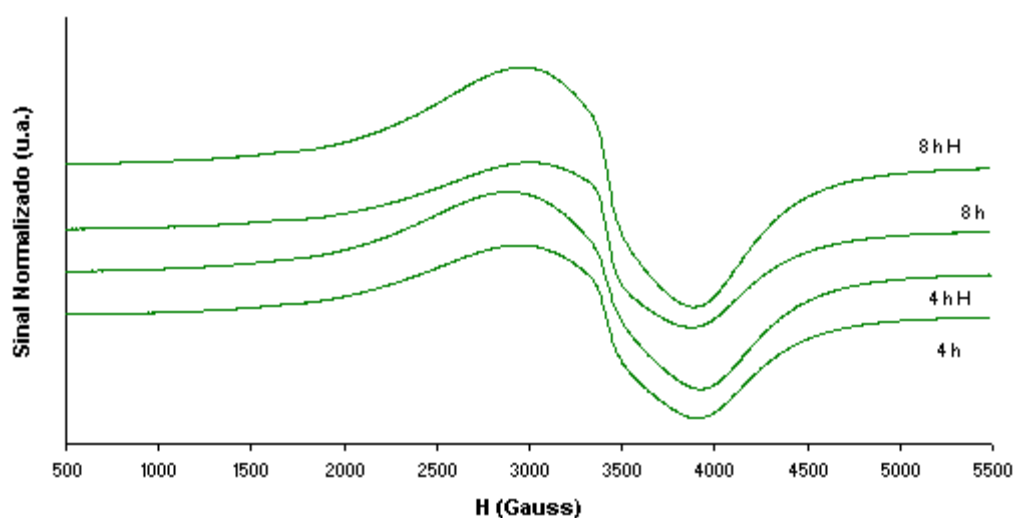


Figura 4.40 – Espectro de EPR para $x = 15$ %mol tratada a 675 °C do sistema com estrôncio.

Dos valores de ΔH em relação à amostras antes do tratamento térmico verificamos que o tratamento térmico provoca, no geral, uma diminuição do valor de ΔH , para a ressonância $g \sim 2$, e um aumento para a de $g \sim 4,3$ (tab. 4.31). Este facto pode ser devido à cristalização dos iões isolados alterando as interacções do Fe^{3+} .

Tabela 4.31 – Valores de ΔH obtidos através dos espectros de EPR das amostras tratadas do sistema com estrôncio.

x (%mol)	Temperatura (°C)	g ~ 2			g ~ 4,3		
		Fusão	4 h	8 h	Fusão	4 h	8 h
1	700		136,72	161,13	117,19	170,90	185,55
	700 H		151,37	239,26		244,14	126,95
5	665	1733,40	1733,40	317,38	200,20	195,31	180,66
	665 H		263,67	258,79		78,13	107,42
10	655	2348,63	1586,91	1298,83	185,55		
	655 H		1796,88	1303,71			
15	630	2661,13	1274,41	1289,06			190,43
	630 H		937,50	625,00			
	675		957,03	869,14			
	675 H		1030,27	903,32			
20	590	3505,86	366,21	410,16		2285,16	2055,66
	590 H		336,91	444,34		2299,80	1962,89
	670		1621,09	1586,91			
	670 H		1606,45	1674,80			

O aumento da duração do tratamento térmico com e sem campo aplicado, apresenta uma alteração na largura de banda (ΔH), em ambas as ressonâncias. Este facto pode estar relacionado com a cristalização das amostras durante o tratamento térmico, originando alterações no número de coordenação do Fe^{3+} .

Das intensidades relativas de ambas as ressonâncias, observamos que o tratamento térmico provoca aumento da intensidade, relativamente à amostras sem tratamento térmico (tab. 4.32).

Com o tratamento termo-magnético observam-se melhorias na intensidade em ambas as ressonâncias relativamente ao tratamento convencional, sendo menos pronunciado com o aumento da sua duração.

Tabela 4.32 – Valores das intensidades relativas obtidas através dos espectros de EPR das amostras tratadas do sistema com estrôncio.

x (%mol)	Temperatura (°C)	g ~ 2			g ~ 4,3			$\frac{N_2}{N_4}$			
		fusão	4 h	8 h	fusão	4 h	8 h	fusão	4h	8h	
1	700		1	1,47		1,37	1,61	0	14,25	17,89	
	700 H		3,29	4,66		2,05	0,41		31,45	224,23	
5	665	1	1,19	0,03	1	1,14	0,76	68,89	72,16	3,00	
	665 H		0,16	0,31		0,03	0,02		346,52	890,48	
10	655	1	138,53	1006,92				1991,21			
	655 H		1443,83	495,20							
15	630	1	6,48	0,34					175,74		
	630 H		8,64	4,95							
	675		699,79	550,59							
	675 H		923,04	862,29							
20	590	1	2,72	18,99		1	0,42		0,43*	7,21*	
	590 H		2,41	5,37		1,33	1,04		0,29*	0,81*	
	670		21500,27	20044,23							
	670 H		21669,43	18932,84							

* - $\times 10^{-2}$

Da razão entre as intensidades das ressonâncias observa-se que esta é maior quando efectuado o tratamento térmico, em relação à amostras sem tratamento térmico. No entanto quando aplicado o tratamento termo-magnético observa-se uma nítida melhoria em relação ao tratamento convencional, e o aumento da sua duração (4hH para 8hH) esta razão é superior.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

5.1 Discussão global dos resultados

Neste trabalho estudou-se o comportamento dos sistemas vítreos $(100-x)$ $[\text{MO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3]$ x $[\text{MO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3]$ com $M = \text{Pb}$, Ba e Sr , quanto à sua cristalização com e sem aplicação do campo magnético. As diferenças e semelhanças na cristalização dependem de certo modo das propriedades dos vidros base $\text{PbO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{BaO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{SrO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$; nas seguintes discussões os sistemas são designados por Pb , Ba e Sr , respectivamente.

Da análise comparativa das propriedades analisadas para os sistemas vítreos obteve-se os seguintes aspectos relevantes:

1) As temperaturas de fusão nos três sistemas vítreos, observados por ATD, seguem a ordem $\text{Sr} > \text{Ba} > \text{Pb}$ (fig. 5.1). Este comportamento era de esperar pois as temperaturas de fusão dos óxidos denominativos dos sistemas (MO) seguem essa mesma ordem (tab. 5.1);

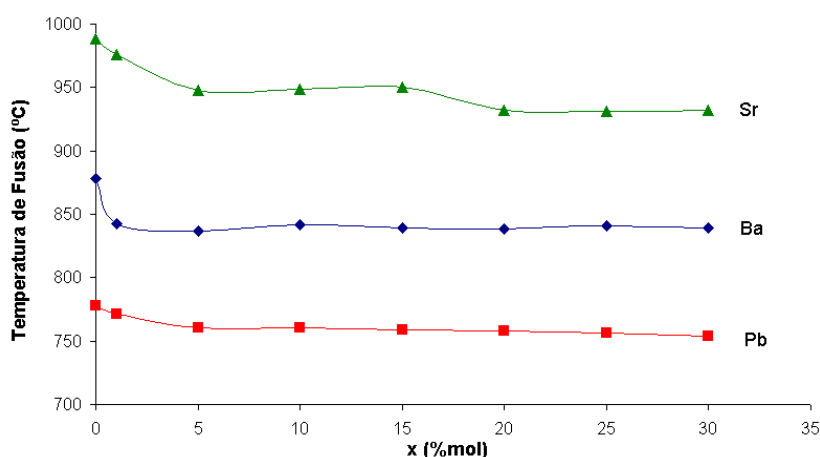


Figura 5.1 – Temperaturas de fusão em função de x $[\text{MO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3]$ dos sistemas ($M = \text{Pb}$, Ba e Sr).

Tabela 5.1 – Características dos compostos óxidos utilizados nos sistemas em estudo [webe].

Composto	Peso molecular (g / mol)	Temperatura de fusão (°C)	Densidade (g / cm ³)
B ₂ O ₃	69,63	450	2,55
Fe ₂ O ₃	159,688	> 1565	5,25
PbO	223,199	888	9,35
BaO	153,326	1913 – 1973	5,72
SrO	103,619	2530 – 2665	5,1

2) As densidades dos três sistemas vítreos (fig. 5.2) também seguem a ordem da densidade dos óxidos: Pb > Ba > Sr. É de notar que a ordem dos valores da densidade é inversa à da temperatura de fusão, isto é, o óxido mais pesado apresenta a temperatura de fusão mais baixa.

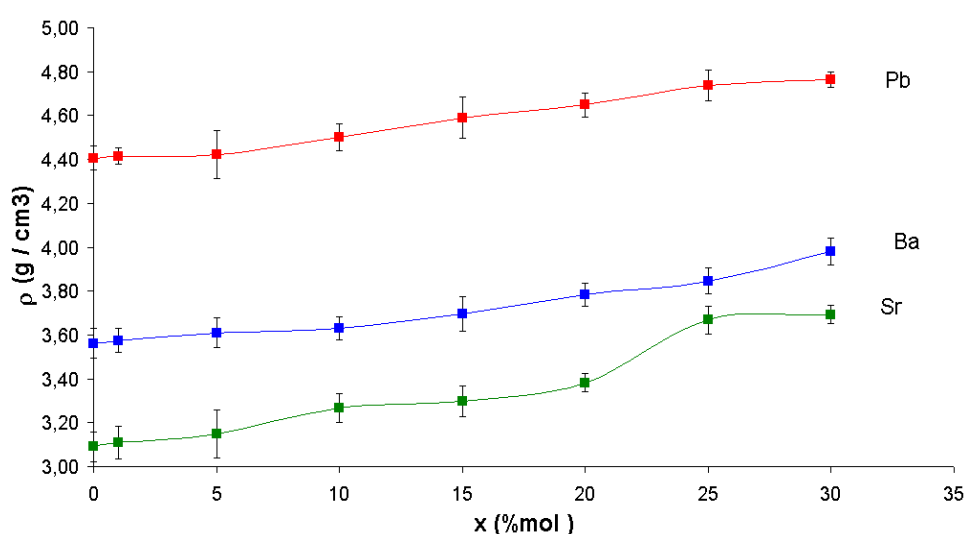


Figura 5.2 – Densidade das amostras em função de x [MO.6Fe₂O₃] dos sistemas (M = Pb, Ba e Sr).

A adição de Fe₂O₃ aos sistemas na forma de hexaferrite MO.6Fe₂O₃, resulta na modificação das propriedades dos vidros base de diferentes formas:

a) A temperatura de fusão em todos os sistemas diminui com o aumento da concentração de ferro (fig. 5.1). A diminuição é mais acentuada até à adição de x = 5 %mol, este efeito diminui para concentrações superiores. O sistema Sr distingue-se pelo facto da diminuição ter uma segunda descontinuidade para a concentração de x = 15 %mol;

b) A densidade dos vidros antes do tratamento térmico aumenta com a quantidade de ferro (fig. 5.2), dado que a densidade da hexaferite é maior que a do vidro base. O sistema Sr também se distingue na variação da densidade, tendo este sistema dois patamares e uma descontinuidade na variação da densidade para $x = 15$ %mol. As descontinuidades nas variações da densidade e da temperatura da fusão são indicativos da variação estrutural da amostra, em termos do aparecimento de cristais ou da sua imiscibilidade;

c) Os vidros com maior concentração de ferro apresentam uma cristalização espontânea, como por exemplo, no difractograma de raios-X para as amostras com $x = 25$ e 30 %mol do sistema Pb (fig. 4.3). O mesmo acontece para o sistema Sr, no entanto para $x = 25$ %mol a cristalinidade é incipiente (fig. 4.31). Mas para o sistema Ba essa cristalização só acontece para a concentração de $x = 30$ %mol (fig. 4.16).

d) A natureza dos cristais para as maior concentrações, pode ser analisada recorrendo à identificação dos picos nos difractogramas de DRX, e/ou a identificação química dos elementos que constituem uma dada morfologia, observada no MEV. A utilização destes dois métodos indica que a fase cristalina que precipita espontaneamente nos vidros (com $x = 30$ %mol) é a de Fe_2O_3 , mas a morfologia e a distribuição dos cristais é diferente para cada sistema (fig. 5.3).

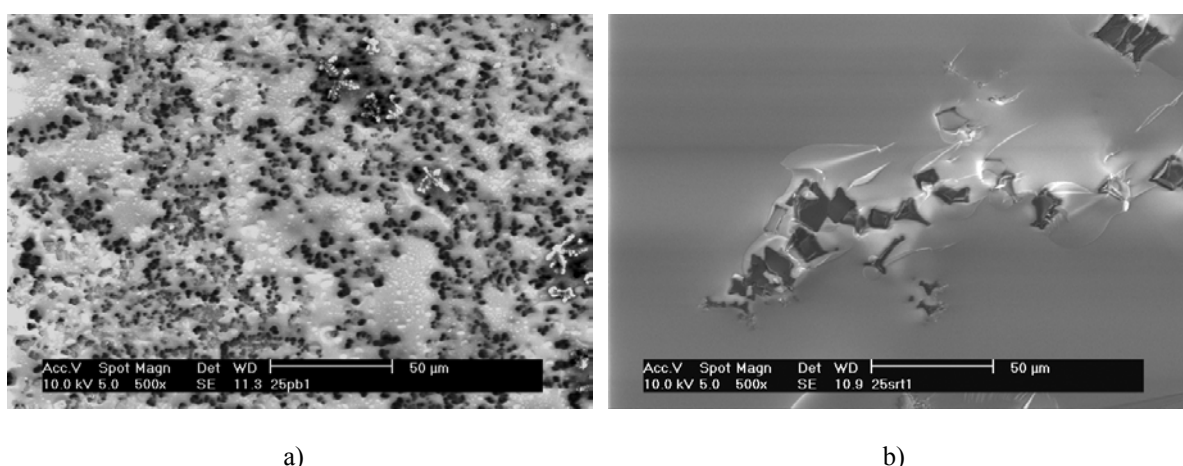


Figura 5.3 – Micrografias obtidas por MEV para as amostras com $x = 25$ %mol do sistema com: a) chumbo ($\times 500$); b) estrôncio ($\times 500$).

Por exemplo, o sistema Pb com $x = 25$ %mol contém pequenos cristais em abundância (fig. 5.3-a) mas o sistema Sr para o mesmo valor de x , apresenta poucos cristais mas relativamente maiores (fig. 5.3-b), sendo a morfologia dos cristais no segundo caso bem visível. Pode-se concluir que o sistema Pb é mais susceptível de nucleação homogênea dos cristais de Fe_2O_3 , mas o sistema Sr apresenta uma maior taxa de crescimento dos cristais;

e) As propriedades mais específicas que indicam a presença e o estado de agregação dos íons de ferro são as propriedades magnéticas, como a susceptibilidade e o EPR. Um íon solitário Fe^{3+} na sua coordenação octaédrica resulta na absorção correspondente à ressonância de $g \sim 4,3$, e a largura do pico aumenta com interacção do tipo dipolo-dipolo entre íons solitários [Mendiratta]. Por outro lado, as interacções magnéticas que resultam da troca (*exchange*) dão origem ao pico $g \sim 2$, assim o estado de agregação ou seja, a presença dos agregados magnéticos é indicado pela presença deste pico. Todos os vidros de composição correspondente a $x \leq 10$ %mol indicam a existência de íons livres os quais diminuem em número com aumento de x (tab. 5.2). Na concentração mais baixa ($x = 1$ %mol), o EPR indica apenas a existência de íons livres. Com o aumento da concentração apareceram dois fenómenos: em primeiro lugar a interacção do tipo dipolo-dipolo aumenta dando origem ao aumento da largura do pico de $g \sim 4,3$ e em segundo lugar, mais íons entram na configuração de interacção tipo troca favorecendo o aparecimento de um pico largo para $g \sim 2$. Após determinada concentração de íons magnéticos, todos os íons adicionais entram na interacção tipo troca e portanto não contribuem para o pico de $g \sim 4,3$.

Tabela 5.2 – Intensidade relativa dos espectros de EPR das amostras dos 3 sistema.

x (%mol)	g ~ 2			g ~ 4,3		
	Pb	Ba	Sr	Pb	Ba	Sr
1		1		1	70,71	2,03
5	1	54,98	2,36	1	77,24	1,79
10	1	128,18	4,20	1	203,15	5,24
15	1	41,63	1,12			
20	1	1,66	1,57			
25		1		1		
30		1	27,78	1		

f) A interacção magnética entre os iões e o consequente aumento da contribuição dos agregados magnéticos (com o aumento de x) também se manifesta na outra propriedade magnética, χ_{ac} . A interacção entre dois iões de ferro medida pelo átomo do oxigénio ligante comum, é antiferromagnético dando a origem ao valor negativo de T_C (tab. 5.3). O maior valor (absoluto) de T_C indica o maior número de iões (ferro) em interacção com um dado ião de ferro. Todavia, é útil recordar que esse aumento será muito maior para a primeira coordenação da vizinhança, mas quando já está formado o núcleo da fase cristalina esse aumento será muito menor. As medições efectuadas indicam que nos três sistemas estudados isto acontece para os valores de $x = 25$ e 30 %mol, estando de acordo com a observação de cristalinidade (com maior ou menor intensidade) nestas amostras (tab. 5.3).

Tabela 5.3 – Parâmetros magnéticos obtidos por medição da χ_{ac} para as amostras dos 3 sistemas.

x (%mol)	T_c (K)			μ_{eff} (μ_B)		
	Pb	Ba	Sr	Pb	Ba	Sr
0	-	-	-	-	-	-
1	-18,64	-15,99	-	5,24	4,75	-
5	-35,03	-16,76	-	4,74	4,13	-
10	-54,59	-44,99	-50,47	4,41	4,13	3,78
15	-69,44	-58,39	-72,62	4,20	3,85	3,79
20	-98,07	-90,82	-97,14	4,18	3,84	3,72
25	-89,75	-69,16	-89,70	3,58	3,51	3,34
30	-92,00	-285,90	-503,27	3,11	6,89	12,88

Estes resultados podem ser devido à adição de ferro nos sistemas, pois a adição de Fe_2O_3 é na forma de hexaferrite (tab. 2.1), e um dado aumento de Δx em x (concentração) resulta na substituição de $2 \Delta x$ unidades de B_2O_3 por $6 \Delta x$ unidades de Fe_2O_3 . Assim, o aumento de Fe_2O_3 , com x , é muito maior do que parece em que a sua dispersão e interacção com a matriz vítrea demonstram ser factores importantes. De facto, em todos os sistemas, excepto para $x = 1$ %mol, os iões em interacção de troca são os dominantes. Portanto as interacções do tipo troca começam com valores de x relativamente baixos.

A técnica de ATD indica as temperaturas das transições estruturais que são acompanhadas de variações descontínuas na energia livre. No caso presente essas temperaturas são as temperaturas de cristalização. As técnicas de DRX, MEV com análise química e microscopia óptica mostram que em nenhum caso da cristalização espontânea existe precipitação da fase hexaferrite.

Dos resultados de ATD (fig. 4.1, 4.14. e 4.29) podemos resumir nas seguintes afirmações gerais:

- 1) Existem duas ou três temperaturas de cristalização para todas as amostras que contém ferro;
- 2) As temperaturas de cristalização dos sistemas apresentam a mesma ordem que a observada para a temperatura de fusão ($Sr > Ba > Pb$);
- 3) A menor temperatura de transição estrutural na gama dos 500 aos 600 °C, corresponde a cristalização de Fe_2O_3 ;
- 4) Outras temperaturas de transição estão associadas à cristalização de boratos, provavelmente com a fórmula química $MO.2B_2O_3$.

Os tratamentos térmicos para a cristalização das amostras baseadas nas temperaturas indicadas pelo ATD dos sistemas de Pb e Ba resultaram na deformação das amostras e portanto, as temperaturas utilizadas foram inferiores, às indicadas pelo ATD. Por outro lado, nos vidros do sistema Sr conseguiu-se obter a cristalização, após tratamento térmico às temperaturas indicadas por ATD, para todas as concentrações. A precipitação da fase magnética, Fe_2O_3 parece significativa apenas nas amostras com $x \geq 15$ %mol. Assim, o estudo do efeito do campo magnético sobre a cristalização foi limitado às composições com $x = 15, 20$ e 25 %mol.

Os três sistemas comportaram-se de modo diferente não permitindo avançar com um modelo comum da cristalização sob o efeito do campo magnético. Os tratamentos térmicos foram efectuadas, no geral, a duas temperaturas: uma inferior, perto da temperatura de cristalização da fase magnética; e outra superior, perto da temperatura de cristalização da fase não magnética (mais provavelmente um borato, M-B-O).

Em seguida apresenta-se um sumário das observações sobre o comportamento dos três sistemas:

(1) Sistema Pb: As duas temperaturas de cristalização (do ATD) são bastante próximas e o tratamento térmico durante 4 horas à temperatura mais baixa precipitaram cristais de Fe_2O_3 . A aplicação do campo magnético durante o tratamento favorece ligeiramente essa cristalização (fig. 4.8 e 4.9 e tab. 5.4). Todavia, um tratamento prolongado durante 8 horas dá origem, também, à cristalização da fase não magnética. A aplicação do campo magnético durante este tratamento prolongado resulta num fenómeno curioso, a supressão da cristalização da fase não magnética (tab. 5.4).

Assim, dum modo geral a aplicação do campo magnético favorece preferencialmente a cristalização da fase magnética. A precipitação do borato na forma de pequenos cristais dispersos na matriz vítrea (fig. 4.10) deve-se, provavelmente, ao facto que a temperatura do tratamento ser próxima da temperatura de cristalização dessa fase. A essa temperatura (do tratamento), sendo próxima da temperatura a que ocorre o amolecimento da amostra a viscosidade da matriz é baixa, facilitando a difusão e movimento dos átomos. O papel do campo magnético na supressão desta precipitação não é de fácil explicação. Da figura 4.10 pode se avançar a hipótese que, a consolidação e o aumento de tamanho dos cristais da fase magnética impede o movimento dos átomos da matriz vítrea e consequentemente a precipitação de borato;

(2) Sistema Sr: O comportamento deste sistema é semelhante ao de Pb. O tratamento térmico foi efectuado a duas temperaturas, um à temperatura inferior próxima da temperatura de cristalização de fase magnética Fe_2O_3 e outro a uma temperatura superior próxima da cristalização da fase não magnética. A cristalização da fase magnética, durante o tratamento térmico a 4 horas à temperatura inferior é muito incipiente (tab. 4.29). O prolongamento do tempo de tratamento para 8 horas, aumenta ligeiramente o grau de cristalinidade da fase magnética no caso da amostra $x = 20 \text{ \%mol}$ (tab. 5.4). Por outro lado no caso da amostra $x = 15 \text{ \%mol}$ o tratamento térmico aumenta consideravelmente a fase magnética e origina ainda a precipitação de outra fase (não magnética) correspondente à temperatura do pico a $680 \text{ }^\circ\text{C}$ (fig. 4.29).

É de notar que a influência do pico à temperatura mais elevada, no caso da amostra $x = 15$ %mol, é comparativamente maior porque o tratamento térmico à temperatura inferior (630 °C) é mais próxima deste pico (680 °C) do que no caso da amostra $x = 20$ %mol (tab. 5.4 e 5.5);

(3) Sistema Ba: Este sistema é um pouco diferente dos dois sistemas anteriores. Neste caso foi possível analisar o efeito dos tratamentos térmicos em três concentrações $x = 15$, 20 e 25 %mol. É de notar que as duas primeiras temperaturas de cristalizações afastam-se uma da outra com o aumento da concentração. A temperatura de cristalização inferior correspondente à cristalização de Fe_2O_3 , para $x = 15$ %mol é 605 °C enquanto que para $x = 25$ %mol é 555 °C. Assim, a influência na fase que cristaliza à temperatura superior sobre os tratamentos efectuados a baixas temperaturas diminui com o aumento da concentração.

Por outro lado, a segunda temperatura de cristalização para amostra $x = 25$ %mol é tão alta (730 °C) que permite o desenvolvimento das fases correspondente às temperaturas inferiores e ainda, permite alguma reacção entre as fases precipitadas e desenvolvidas. A viscosidade da matriz vítrea a esta temperatura é suficientemente baixa que permite um movimento razoável dos cristais nucleados. Portanto o tratamento nesta amostra à temperatura de 730 °C e durante 4 horas provoca a precipitação de Fe_2O_3 , algum borato de bário e ainda a ferrite de bário (BaFe_2O_4). A facilidade de movimento também ajuda o estabelecimento rápido do equilíbrio dinâmico entre as fases precipitadas e assim, os efeitos do prolongamento do tratamento de 4 para 8 horas ou a aplicação do campo magnético são muito diminutos.

No caso da amostra $x = 15$ %mol as duas temperaturas (605 °C e 650 °C) são próximas e assim o prolongamento do tempo durante o tratamento a 650 °C favorece a cristalização da fase não magnética à custa da fase magnética (tab. 5.5). Os efeitos da aplicação do campo magnético sobre a fase magnética são mais visíveis nas amostras submetidas ao tratamento de 4 horas do que nas amostras tratadas durante mais tempo. Parece-nos que é uma observação genérica e pode ser interpretada devido à facilidade relativa com que o campo pode afectar o movimento dos pequenos núcleos magnéticos, em comparação ao movimento difícil dos cristais mais desenvolvidos durante 8 horas. A interpretação dos resultados para $x = 20$ %mol parece mais complicado, mas ainda podem ser explicados a nível qualitativo seguindo a lógica abordada acima.

O prolongamento da duração do tratamento térmico à temperatura próxima da cristalização da fase não magnética ajuda preferencialmente desenvolvimento desta fase (tab. 5.4). Todavia, se este prolongamento for efectuado na presença do campo magnético a fase magnética consegue manter-se, devido ao facto desta estar bastante desenvolvida em termos de cristais grandes com energia de anisotropia associada, relativamente alta.

Tabela 5.4 – Intensidade relativa (eq. 3.3) da fase magnética presente nas amostras cristalizadas com $x = 15$ e 20 %mol dos 3 sistemas (+ - amostras com cristais não magnéticos).

$x = 15$ (%mol)	Temperatura (°C)	4 h	8 h	$x = 20$ (%mol)	Temperatura (°C)	4 h	8 h
Pb	520	1	1,22 ⁺	Pb	510	1	1,11 ⁺
	520 H	1,05	0,82		510 H	1,16	0,81
Ba	605	1	0,74	Ba	565	1	0,53
	605 H	1,15	0,49		565 H	0,74	0,88
	650	1 ⁺	0,55 ⁺		660	1 ⁺	0,36 ⁺
	650 H	0,50 ⁺	0,89 ⁺		660 H	0,61 ⁺	0,46 ⁺
Sr	630	1 ⁺	2,36 ⁺	Sr	590	1	0,47
	630 H	1,46 ⁺	1,70 ⁺		590H	0,94	1,07
	675	1 ⁺	1,74 ⁺		670	1 ⁺	2,39 ⁺
	675 H	1,03 ⁺	1,10 ⁺		670 H	1,20 ⁺	1,35 ⁺

Tabela 5.5 – Razão entre a fase magnética e não magnética (eq. 3.4) para as amostras com $x = 15$ e 20 %mol dos sistemas Ba e Sr.

$x = 15$ (%mol)	Temperatura (°C)	4 h	8 h	$x = 20$ (%mol)	Temperatura (°C)	4 h	8 h
Ba	650	0,65	0,27	Ba	660	0,65	0,38
	650 H	0,36	0,77		660 H	0,61	0,60
Sr	630	0,73	0,96	Sr	670	0,88	0,42
	630 H	0,66	0,68		670 H	0,99	0,93
	675	0,93	0,88				
	675 H	0,77	0,74				

Este modelo de explicação dos resultados é confirmado quando analisamos a razão entre as intensidades da fase magnética e não magnética (tab. 5.5), para as concentrações de $x = 15$ e 20 \%mol dos sistemas Ba e Sr. Para o sistema Pb, uma vez que só se detectou a precipitação de cristais não magnéticos para as amostras tratadas a 8h, este sistema não é representado na tabela em questão.

No sistema Sr verificamos que ambas as concentrações apresentam uma maior precipitação da fase magnética, em relação às do sistema Ba, apesar das temperaturas dos tratamentos térmicos do sistema Ba situarem entre as do sistema Sr. Isto indica que no sistema Sr a precipitação de cristais magnéticos nos tratamentos térmicos e termo-magnéticos é mais pronunciado do que no sistema Ba.

5.2 Conclusões gerais

No geral os resultados das diferentes técnicas de caracterização permitem retirar as seguintes:

(1) Verifica-se que a composição química das amostras exerce uma influência na sua cristalização, e logo, nas propriedades físicas das amostras. Em particular os elementos designativos (M) dos sistemas em estudo $(100-x) [\text{MO}.2\text{B}_2\text{O}_3] \times [\text{MO}.6\text{Fe}_2\text{O}_3]$, em que M = Pb, Ba e Sr;

(2) Os primeiros picos ($\sim 550 \text{ }^\circ\text{C}$) observados no ATD dos vários sistemas, são devidos à cristalização da fase magnética (Fe_2O_3), enquanto que os picos mais intensos, às temperaturas superiores, podem ser atribuídos à fase não magnética (borato com o óxido do ião designativo - Pb, Ba e Sr do sistema) e também, a uma reacção entre as fases já precipitadas e os elementos presentes na amostra;

(3) A composição do vidro base influencia a cristalização da amostra e assim a precipitação dos cristais não magnéticos. Nos vários sistemas com a mesma concentração do ião ferro, mas sujeito a temperaturas de tratamento diferentes verificamos que à menor temperatura, a cristalização da amostra é mais incipiente em relação ao tratamento com temperatura superior.

A precipitação das fases não magnéticas, as quais ocorrem para as temperaturas elevadas ou para uma maior duração do tratamento térmico, afectam pela negativa o crescimento dos cristais magnéticos. Assim o efeito da temperatura e da duração no tratamento térmico são factores relevantes no processo de cristalização da fase magnética.

(4) A aplicação do campo magnético durante o tratamento térmico favorece, em princípio, a precipitação relativa da fase magnética, influenciando as propriedades estruturais e magnéticas das amostras. No entanto, essa influência não é tão significativa quando ocorre em simultâneo a precipitação de cristais não magnéticos nas amostras, ou quando, a temperatura de cristalização da fase não magnética é próxima da temperatura do tratamento térmico;

(5) Dos resultados obtidos por EPR verificamos que as amostras amorfas após tratamento térmico não apresentam alteração do comportamento, em relação à amostra sem tratamento térmico. Para as amostras cristalizadas, estas apresentam alterações nomeadamente na intensidade e largura do pico da ressonância de $g \sim 2$. No entanto, o aumento da duração do tratamento termo-magnético proporciona uma diminuição da intensidade do pico da ressonância de $g \sim 2$, em relação ao mesmo tratamento com menor duração.

Os resultados da caracterização estrutural, em que verificamos que o aumento do tempo, diminui a intensidade da fase magnética, estão em acordo com os de EPR e também, com os obtidos por outros investigadores;

(6) O tratamento termo-magnético parece ter um efeito semelhante nos sistemas em estudo, sendo mais ou menos pronunciado dependendo da composição da matriz vítrea desse sistema. Um dos factores que difere entre os sistemas vítreos é a densidade, assim é de supor que a densidade dos óxidos presentes em cada matriz vítrea, influencie a cristalização e o efeito do tratamento termo-magnético na precipitação e desenvolvimento dos cristais magnéticos.

5.3 Sugestões para trabalhos futuros

As técnicas utilizadas para a caracterização não permitiram observar a orientação dos cristais. Assim, propomos como trabalho futuro a utilização de técnicas que permitam observar essa orientação. Nomeadamente, a medição da χ_{AC} e da magnetização, com o campo paralelo e perpendicular à superfície da amostra de modo a verificar possíveis alterações nos parâmetros magnéticos medidos, devido à orientação dos cristais magnéticos na amostra.

Como continuação deste trabalho seria efectuar tratamentos termo-magnéticos com menor duração aos estudados neste trabalho, de modo a otimizar os efeitos provocados pela aplicação do campo magnético na cristalização dos cristais magnéticos. Seria também interessante estudar as alterações provocadas pelas diferentes orientações do campo magnético durante o tratamento térmico nas amostras que cristalizaram no presente trabalho, em que a orientação do campo magnético foi perpendicular à superfície da amostra.

Outra proposta de estudo interessante seria, preparar o mesmo sistema vítreos mas utilizar outros compostos magnéticos, como por exemplo o óxido de níquel ou de cobalto, ou de gadolínio ou de érbio. Com o objectivo de estudar a influência da interacção entre os iões magnéticos com a matriz vítrea, no desempenho do tratamento termo-magnético na cristalização das fases magnéticas. Pois no presente trabalho verificamos a influência da matriz vítrea, e a presença de cristais não magnéticas na precipitação e desenvolvimento da fase magnética, com presença de um campo magnético externo durante a sua cristalização.

CAPÍTULO 6

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [Ahmad] – R. G. Gupta, R. G. Mendiratta, S. S. Sekhon, Raj Kamal, S. K. Suri, N. Ahmad;" Magnetic Ressonance Studies on $(\text{Pb } 2\text{B}_2\text{O}_3)_{1-x} (\text{Fe}_2\text{O}_3)_x$ glasses"; Journal of Non Crystalline solids 33 (1979) 121-123
- [ASMarfunin] – Arnold S. Marfunin; "Methods and Instrumentations – Results and Recent Developments"; Advanced Mineralogy Vol 2; Springer-Verlag 1994 – cota:549 58.1 V.2
- [Atta] – I.A. Gohar, A.A. Megahed, H. Doweidar; A. H. Oraby; A. Atta; An account on modifier and networkformer ions concentration in lead borate glasses containing iron and their effects on some physical properties; Solid-State-Communications. vol.77, no.12, March 1991, p.911-15
- [Beall] – Wolfram Höland, George Beall; Glass-Ceramic Technology; The Ceramic Society; Ohio 2002
- [Bernier] – H. Laville, J. C. Bernier; Mictomagnetism in a new $\text{BaO Fe}_2\text{O}_3 \text{ B}_2\text{O}_3$ glass; Journal of Materials Science 15 (1980) 73-81
- [Buessem] – B. T. Shirk, W. R. Buessem; Magnetic Properties of Barium Ferrite Formed by Crystallization of Glass; Journal of Americam Ceramic Society, Vol 53 Nº 4 April 1970, 192-196
- [Celso] – Celso Figueiredo Gomes; Argilas - O que são e para que servem; Fundação Calouste Gulbenkian; Lisboa; Dezembro 1988
- [Christian] – Christian Rüssel; Oriented crystallization of glass. A review; Journal of Non-Crystalline Solids 219 (1997) 212-218
- [Ciarte] – <http://ciarte.no.sapo.pt/exame/metodos/fisica/sem.htm>

-
- [Conrad] – Hans Conrad; Influence of an electric or magnetic field on the liquid-solid transformation in materials and on the microstructure of the solid; Materials Science and Engineering A287 (2000) 205-212
- [Craik] – R. S. Tebble, D. J. Craik; Magnetic Materials; John Wiley & Sons, 1996
- [Dextermag] – <http://www.dextermag.com>
- [Du] – Q. G. Ji, B. X. Gu, Y. W. Du; The properties and magnetically softened grain boundaries of $\text{Nd}_{10}\text{Fe}_{84-x}\text{B}_6\text{In}_x$ ($x=0, 1, 2$) exchange coupling magnets; Journal of Applied Physics Vol 88, N° 12, 15 December 2000
- [Eagle Magnetic] – <http://www.eagleMagnetic.com>
- [GDChristian] – "Instrumental Analysis" 2 ed; Gary D. Christian, James E. O'Reilly; Allyn and Bacon, Inc; 1986
- [Gilani] – G. D. Khattak, M. A. Salim, L. E. Wenger, A. H. Gilani; X-Ray photoelectron spectroscopy (XPS) and magnetization studies of iron-sodium borate glasses; Journal of Non-Crystalline Solids 244 (1999) 128-136
- [Goldstein] – De Goldstein; Scanning Electron Microscope and X-Ray Microanalysis; Newbury, Echia, Joy, Fiori and Lipshin
- [Gomes] – Celso de Sousa Figueiredo Gomes; Minerais Industriais – Matérias Primas Cerâmicas; Instituto Nacional de Investigação Científica, Aveiro 1990
- [Gornert] – J. Taubert, R. Hergt, R. Müller, C. Ulbrich, W. Scüppel, H. G. Schmidt, P. Gornert; Phase Separation in Ba-ferrite glass ceramics investigated by Faraday microscopy; Journal of Magnetism and Magnetic Materials 168 (1997) 187-195
- [Guruswamy] – M. Loveless, S. Guruswamy; In plane[111] crystallographic texture in Terfenol-D films through magnetic annealing; Journal of Applied Physics Vol 85 N° 8, 15 April 1999
- [GWEwing] – "Analytical Instrumentation Handbook", 2 Ed; Galen Wood Ewing; Marcel Dekker, Inc; 1997
- [Hirko] – Andrei A. Potanin, George Reynolds, Ronald J. Hirko; Modeling of particles orientation in magnetic field in drying magnetic coatings; Journal of Magnetism and Magnetic Materials 212 (2000) 277-292
- [Hu] – Yi Hu; Crystallization of a Bi-PbFe-Cd-O glass under magnetic annealing; Journal of Materials Science 32 (1997) 459-464

- [Kanamaru] – K. Oda, T. Yoshio, K. O-Oka, F. Kanamaru; Magnetic properties of $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ particles prepared by the glass-ceramic method; *Journal of materials Science Letters* 3 (1984) 1007-1010
- [Keding] – Ralf Keding, Christian Rüssel; Electrochemical nucleation for the preparation of oriented glass ceramics; *Journal of Non-Crystalline Solids* 219(1997) 136-141
- [Koch] – C. C. Koch; Experimental evidence for magnetic or electrical field effects on phase transformations; *Materials Science and Engineering A287* (200) 213-218
- [Liu] – Jiye Fang, John Wang, Leong-Ming Gan, Ser-Choon Ng, Jun Ding, Xiangyuan Liu; Fine Strontium ferrite powders from an ethanol-based microemulsion; *J. Am. Ceram. Soc.* 83[5] 1049-55 (2000)
- [Lucas] – João Lopes Baptista, Darlindo Batista Lucas; *Introdução à Ciência e Tecnologia dos Materiais Cerâmicos*; Universidade de Aveiro, 1993
- [May] – R. May; S. Miloudi; Structure changes in irradiated steels: an example of industrial studies; <http://193.49.43.3/AR-intro19.htm>
- [McCurrie] – R.A. McCurrie; *Ferromagnetic Materials – Structure and Properties*; Academic Press, 1994
- [McMillan] – P. W. McMillan; *Glass-ceramics*; Academic Press, 1964
- [Mendiratta] – E. Guedes de Sousa, S. K. Mendiratta, J. M. Machado da Silva; "E. S. R. Study of magnetic interactions in glasses containing iron"; *Portgal Phys.* Vol 17, Fasc 3-4, pp. 203-214, 1986
- [Moon] – D. W. Moon, J. M. Aitken, R. K. McCrone, G. S. Cieloszyk; Magnetic properties and structure of $x \text{Fe}_2\text{O}_3 (1-x)[\text{BaO} 4 \text{B}_2\text{O}_3]$ glasses; *Physics and Chemistry of Glasses* Vol 16 N° 5 October 1975
- [Navarro] – Jose Maria Fernandez Navarro; *El Vidrio* 2ª ed; Consejo Superior de Investigaciones Científicas Fundación Centro Nacional del Vidrio, Madrid 1991
- [Nazarov] – Burzo-E, Ursun-I, Ungur-D, Ardelean-I, Nazarov-VM; Magnetic properties of nonirradiated and neutron irradiated iron-lead-borate glasses; *J. Applied Physics*, vol 58, n° 9, nov 1985, p. 3628-9
- [Pelino] – Alexander Karamanov, Mario Pelino; Evaluation of the Degree of Crystallisation in Glass-Ceramic by Density Measurements; *Journal of the European Ceramic Society* 19 (1999) 649-654

-
- [Popa] – P. D. Popa, E. Rezlescu, N. Rezlescu; A new method for preparing fine ferrite powders; *Analele Stiintifice Ale Universitatii Al.I. Cuza IASI Tomul XLV-XLVI, s. Fizica Starii Condensate*, 1999-2000, p. 15-19; <http://stoner.phys.uaic.ro>
- [Ram] – S. Ram, D. Bahadur, D. Chakravorty; Magnetic glass-ceramics with hexagonal lead ferrites; *J Non-Crystalline Solids* 88 (1986) 311-322
- [Rezlescu] – N. Rezlescu, L. Rezlescu, M. L. Craus, E. Rezlescu; LiFe_5O_8 and $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ fine crystallised in a glassy matrix; *Crys. Res. Technol.* (34) 1999 7, pp. 829-836
- [Sandhage] – Greg^a Ward, Kenneth H. Sandhage; Synthesis of Barium Hexaferrite by the oxidation of a metallic barium-iron precursor; *J. Am. Ceram. Soc.* 80[6] 1508-16 (1997)
- [Schröder] – Klaus Schröder; Electronic, Magnetic and thermal properties of solid materials; Marcel Dekker, Inc, 1987
- [Shuben] – Xinyong Li, Gongxuan Lu, Shuben Li; Synthesis and properties ultrafine powders; *Journal of Materials Science Letters* 15 (1996) 397-399
- [Singru] – U. C. Johri, R. M. Singru, D. Bahadur; Mossbauer spectroscopic studies of glass ceramics with hexagonal barium and strontium ferrites; *Journal of Materials Science* 27 (1992) 6223-6228
- [Sinn] – X. Battle, M. García del Muro, J. Tejada, H. Pfeiffer, P. Görneert, E. Sinn; Magnetic study of M-type doped barium ferrite nanocrystalline powders; *J. Appl. Phys.* 71 (5) 1993, 3333-3340
- [Soga84] – T. Komatsu, N. Soga; ESR and Mössbauer studies of the precipitation process of various ferrites from silicate glasses; *Journal of Materials Science* 19 1984 2353-2360
- [Soga93] – K. Tanaka, T. Ishihara, K. Hirao, N. Soga; Electron Spin Resonance and Mössbauer studies on crystallization process of $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ from barium iron borate glass; *Journal of the Ceramic Society of Japan, Int. Edition Vol 101N° 3*, pp 273-278, 1993
- [Standley] – K. J. Standley; *Oxide Magnetic Materials – Monographs on the Physics and Chemistry of Materials*, 2^o edition; Clarendon Press, Oxford, 1972, pag 119-120, 169-170
- [Tucker] – Paul Arthur Tucker; *Introduction to Microscopy by means of light, electrons, x rays, or acoustics*, Second edition; Theodore George Rochow, Plenum Press, 1994 New York
- [UIMC] – <http://www.ii.ua.pt/uimc/divulga/main.html>

- [Valente] – Tese de doutoramento de Manuel Almeida Valente; Susceptibilidade magnética e magnetização de vidros com alguns iões de metais de transição e de terras raras; Aveiro, 1993
- [Valenzuela] – Raul Valenzuela; Magnetic Ceramics; Cambridge University Press, 1994
- [Wada] – H. Ohtsuka, G. Ghosh, H. Wada; Size and aspect ratio of martensite in Fe-Ni-C alloys formed under applied magnetic field and tensile elastic stress at 4.2 K; Materials Science and Engineering A273-275 (1999) 342-346
- [wada1] – Effects of pre-strain, heat treatments and magnetic fields on α' martensite formation in Fe - 25, 5% Ni - 3 -5% Cr alloys; Materials Science and Engineering A273-275 (1999) 337-341
- [webe] – <http://www.webelements.com>
- [WFSmith] – William F. Smith; Principles of Materials Science and Engineering 2^o Edition; McGraw-Hill International Editions, 1990
- [Yanagase] – Tsumotu Yanagase, Kenji Morinaga, Yoshiro Kuromitsu and Syoji Fuchimagi; Structure and magnetic properties of Fe₂O₃ based glasses; Journal of Non-Crystalline Solids (1983) 361-366
- [Yang] – Gao Youhui, Zhu Jinghan, Weng Yuqing, Eon Byung Park, Choong Jin Yang; Effects of Magnetic Annealing on Magnetic Properties in Nd₄Fe₇₆Co₃(Hf_{1-x} Ga_x)B₁₆ Alloy; Journal of Iron and Steel Research, No.1 Vol.6 1999
- [Yoko] – K. Tanaka, K. Kamiya, T. Yoko, S. Tanabe, K. Hirao, N. Soga; Electron spin resonance study of iron ion clusters in borate glasses; Physics and Chemistry of Glasses vol. 32 1February 1991
- [Zarzycki] – J. Zarzycki; Glasses and the vitreous state; Cambridge Solid State Science Series; Cambridge University Press, 1982; pag 422-431